

動力炉・核燃料開発事業団東海事業所
標準分析作業法
(周辺環境管理編)

Manual of Standard Procedures for Environmental Sampling and Analysis

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

動力炉・核燃料開発事業団東海事業所標準分析作業法

周 辺 環 境 管 理 編

Manual of Standard Procedures for Environmental Sampling and Analysis

1979年4月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

動力炉・核燃料開発事業団東海事業所標準分析作業法

周辺環境管理編

北原 義久*
大和 愛司*, 野村 保*, 小山田常夫*
宮永 尚武*, 宮河 直人*, 片桐 裕実*
竹松 光春*, 木村 均*, 並木 篤*
倉林 美積**

要 旨

東海事業所周辺環境管理を行なう上で必要な海洋、陸上、大気を含めた環境試料の採取法、前処理法、化学分析法および測定法について東海事業所標準分析作業法の基準に従って作成したマニュアルである。

このマニュアルは、1975年3月に作成したもの（PNCT 852-75-08）を、全面的に見直し、追加、削除あるいはその後の改良等を折り込んで改訂するものである。今回の全面的改訂の後に、さらに改訂を要する事態が生じた場合は、適宜改訂すべき部分のみを印刷し、本資料に追加あるいは差し替えてゆくものとする。

PNCT 852-79-09

April, 1979

Manual of Standard Procedures for
Environmental Sampling and Analysis

Y. Kitahara, A. Yamato, T. Nomura
T. Oyamada, N. Miyanaga, N. Miyagawa
H. Katagiri, M. Takematsu, H. Kimura
A. Namiki, M. Kurabayashi

Abstract

This manual includes standard procedures for environmental sampling, sample preparation and radionuclide analysis and is applied to the environmental monitoring around the nuclear facilities of Tokai Works of PNC.

The first edition was published in 1975. Almost all analytical procedures have been modified for these five years, so the second edition revised entirely was to be published this time.

陸上環境

目 次

—陸 上 環 境—

[タイトル]	[コード番号]
大気ダスト中の全 α 放射能測定法	41・112・58・ALPHA・01 (1975)
大気ダスト中の全 β 放射能測定法	41・112・58・BETA 01 (1979)
大気ダスト中の ^{90}Sr 分析法	41・112・51・SR90 01 (1979)
大気ダスト中の ^{137}Cs 分析法	41・112・51・CS137・01 (1979)
大気ダスト中の $^{239}\text{-}^{240}\text{Pu}$ 分析法	41・112・54・PU 01 (1979)
大気中 ^{131}I 分析法	41・122・55・I131 01 (1979)
雨水の採取および前処理法	41・131・ . 01 (1975)
雨水中の全 β 放射能測定法	41・132・58・BETA 01 (1975)
雨水中の ^3H 分析法	41・132・57・H3 01 (1979)
降下塵の捕集法	41・141・ . 01 (1975)
降下塵中の全 β 放射能測定法	41・142・58・BETA 01 (1975)
飲料水・原水の採取法	41・151・ . 01 (1975)
飲料水・原水の全 β 放射能測定法	41・152・58・BETA 01 (1975)
飲料水・原水中の ^3H 分析法	41・152・57・H3 01 (1979)
農作物の採取および前処理法	41・161・ . 01 (1979)
農作物中の全 β 放射能測定法	41・162・58・BETA 01 (1975)
農作物灰中の ^{90}Sr 分析法	41・162・51・SR90 01 (1979)
農作物中の ^{137}Cs 分析法	41・162・55・CS137・01 (1979)
農作物灰中の $^{239}\text{-}^{240}\text{Pu}$ 分析法	41・162・54・PU 01 (1979)
農作物中の ^{131}I 分析法	41・162・55・I131 01 (1979)
牛乳の採取および前処理法	41・171・ . 01 (1979)
牛乳中の全 β 放射能測定法	41・172・58・BETA 01 (1975)
牛乳中の ^{90}Sr 分析法	41・172・51・SR90 01 (1979)
牛乳中の ^{131}I 分析法	41・172・55・I131 01 (1979)
表土の採取および前処理法	41・181・ . 01 (1979)
表土中の全 β 放射能測定法	41・182・58・BETA 01 (1975)
表土中の ^{90}Sr 分析法	41・182・51・SR90 01 (1979)
表土中の ^{137}Cs 分析法	41・182・55・CS137・01 (1979)

表土中の ²³⁹ ・ ²⁴⁰ Pu分析法	41・182・54・PU	・01(1979)
河川水の採取法	41・191・	・01(1975)
河川水中の全 β 放射能測定法	41・192・58・BETA	・01(1975)
河川水中の ³ H分析法	41・192・57・H3	・01(1979)
河底土の採取および前処理法	41・201・	・01(1979)
河底土中の全 β 放射能測定法	41・202・58・BETA	・01(1975)

—海 洋 環 境—

海水および海岸水の採取法	41・211・	・01(1975)
海水中の全 β 放射能測定法	41・212・58・BETA	・01(1975)
海水中の ³ H分析法	41・212・57・H3	・01(1979)
海水中の ⁹⁰ Sr分析法	41・212・51・SR90	・02(1979)
海水中の ⁹⁵ Zr - ⁹⁵ Nb分析法	41・222・55・ZR95	・01(1975)
海水中の ¹⁰⁶ Ru分析法	41・212・51・RU106	・01(1979)
海水中の ¹³⁷ Cs分析法	41・212・51・CS137	・01(1975)
海水中の ¹³⁷ Cs, ⁹⁵ Zrおよび ⁹⁵ Nb分析法	41・212・55・CS137	・02(1979)
海水中の ¹⁴⁴ Ce分析法	41・212・51・CE144	・01(1979)
海水中の ²³⁹ ・ ²⁴⁰ Pu分析法	41・212・54・PU	・01(1979)
海底土海岸砂の採取および前処理法	41・221・	・01(1979)
海底土中の全 β 放射能測定法	41・222・58・BETA	・01(1975)
海底土中の ⁹⁰ Sr放射能測定法	41・222・51・SR90	・02(1979)
海底土中の ⁹⁵ Zr - ⁹⁵ Nb分析法	41・222・55・ZR95	・01(1979)
海底土中の ¹⁰⁶ Ru分析法	41・222・51・RU106	・02(1979)
海底土・海岸砂中の ¹³⁷ Cs分析法	41・222・55・CS137	・01(1979)
海底土中の ¹⁴⁴ Ce分析法	41・222・51・CE144	・01(1979)
海底土中の ²³⁹ ・ ²⁴⁰ Pu分析法	41・222・54・PU	・01(1979)
魚貝類の採取および前処理法	41・231・	・01(1979)
海藻類の採取および前処理法	41・241・	・01(1979)
海産生物灰および魚網灰中の全 β 放射能測定法	41・232・58・BETA	・01(1975)
海産生物灰および魚網灰中の ⁹⁰ Sr分析法	41・232・51・SR90	・01(1979)
海産生物灰および魚網灰中の ⁹⁵ Zr - ⁹⁵ Nb分析法	41・232・51・ZR95	・01(1979)
海産生物灰および魚網灰中の ⁹⁵ Zr - ⁹⁵ Nb分析法	41・232・55・ZR95	・02(1979)

大気ダスト中の全 α 放射能測定法

1. 要 旨

大気中のダストを捕集したろ紙からの α 線をエネルギー区分なしに測定し、ウランの標準線源との比較により大気中ダストの α 放射能を[$\mu\text{Ci}/\text{cm}^3 \text{ air}$]の単位で求める方法である。

2. 適用範囲および精度

本方法は、5 pCi/ろ紙以上の試料に適用できる。この場合、計測時間20分として誤差は約30%である。

3. 機 器

- (1) U_3O_8 標準試料 (およそ500 dpm 位のもの)
- (2) ステンレス製試料皿 (50 mm ϕ)
- (3) 50 mm ϕ , ZnS (Ag) シンチレーション α 線計数装置

4. 測 定

作 業 手 順	備 考
1) 大気中ダストを捕集したろ紙を測定用試料皿に入れて実験室に持ち帰り、自然に存在するラドン及びトロンの娘核種の減衰を待つため少なくとも3日間以上放置しておく。	
2) α 用 ZnS (Ag) 計数装置で計測する。	

5. 計 算

次式によって放射能濃度を算出する。

$$\text{全}\alpha = \left(\frac{n}{t_n} - \frac{n_b}{t_b} \right) \times \frac{1}{\eta} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{Q} \times 10^{-6} [\mu\text{Ci}/\text{cm}^3]$$

ここで、

n : 試料 (ろ紙) 計数 [counts]

t_n : 試料計数時間 [分]

n_b : 自然計数 [counts]

t_b : 自然計数時間 [分]

η : U_3O_8 標準試料を用いて得た計数効率で、次式によって求める。

$$\eta = \left(\frac{n_u}{t_u} - \frac{N_b}{t_b} \right) / N_u$$

n_u : U_3O_8 計数 [counts]
 t_u : U_3O_8 計数時間 [分]
 N_u : U_3O_8 壊変率 [dpm]

Q : ダストサンプラーにより吸引された空気の総流量 [cm^3]。 Q は次式により求める。

$$Q = \frac{q_1 + q_2}{2} (t_2 - t_1) \times 1000 [cm^3]$$

ここで

q_1 : 紙設置時の流量 (l / 分)

q_2 : 紙除去時の流量 (l / 分)

t_1 : 紙設置時刻

t_2 : 紙除去時刻

ただし、 $t_2 - t_1$ の単位は [分] である。

大気ダスト中の全 β 放射能測定法

1. 要 旨

大気中のダストを捕集したろ紙からの β 線をエネルギー区分なしに測定し、ウランの標準線源との比較により大気中ダストの β 放射能を $[\mu\text{Ci}/\text{cm}^3 \text{ air}]$ の単位で求める方法である。

2. 適用範囲および精度

本方法は、 $10 \text{ pCi}/\text{ろ紙}$ 以上の試料に適用できる。この場合、計測時間40分として誤差は約30%である。

3. 機 器

- 1) U_3O_8 標準試料 (およそ500 dpm 位のもの)
- 2) ステンレス製試料皿 (50 mm ϕ)
- 3) 端窓型GM計数装置 (50 mm ϕ)

4. 測 定

操 作	備 考
1) 大気中ダストを捕集したろ紙を測定用試料皿に入れて実験室に持ち帰り、自然に存在するラドン及びトロンの娘核種の減衰を待つため少なくとも3日間以上放置しておく。 2) 50 mm ϕ GM 計数装置で計測する。	2) 試料の計測前にウラン標準線源および自然計数を各30分ずつ測定する。

5. 計 算

次式によって放射能濃度を算出する。

$$\left(\frac{n}{t_n} - \frac{n_b}{t_b} \right) \times \frac{1}{\eta} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{Q} \times 10^{-6} [\mu\text{Ci}/\text{cm}^3]$$

ここで、

n : 試料 (ろ紙) 計数 [counts]

t_n : 試料計数時間 [分]

n_b : 自然計数 [counts]

t_b : 自然計数時間 [分]

η : U_3O_8 標準試料を用いて得た計数効率で、次式によって求める。

$$\eta = \left(\frac{n_u}{t_u} - \frac{b}{t_b} \right) / N_u$$

n_u : U_3O_8 計数〔counts〕
 t_u : U_3O_8 計数時間〔分〕
 N_u : U_3O_8 壊変率〔dpm〕

Q : ダストサンプラーにより吸引された空気の総流量〔 cm^3 〕。 Q は次式により求める。

$$Q = \frac{q_1 + q_2}{2} (t_2 - t_1) \times 1000 \text{ [cm}^3\text{]}$$

ここで、

q_1 : ろ紙設置時の流量 (ℓ/分)

q_2 : ろ紙除去時の流量 (ℓ/分)

t_1 : ろ紙設置時刻

t_2 : ろ紙除去時刻

ただし、 $t_2 - t_1$ の単位は〔分〕である。

大気ダスト中の⁹⁰Sr分析法

1. 要 旨

大気中のダストをHE-40 Tろ紙で捕集し、ろ紙を白金皿を用い電気炉で炭化酸フッ化水素酸処理により完全に分解したのち、Srをシュウ酸塩として集める。クロム酸バリウム沈殿および鉄、ランタンスカベンジによる精製後2週間放置し⁹⁰Yを生成させ、これを無放射能Y担体によりミルクングし、低バックグランド放射能測定器により計数して⁹⁰Sr量を求める。

2. 適用範囲および精度

本法はストロンチウム-90の量が1 pCi/試料以上のものに適用する。この場合分析精度は±30%以内である。

3. 試薬および器具

- 1) Sr担体溶液 (0.1g Sr/ml) : 硝酸ストロンチウムSr (NO₃)₂ 121g を水に溶解して500mlにする。
- 2) 塩化バリウム溶液 (10mg Ba/ml) : 結晶塩化バリウムBaCl₂・2H₂O 17.8g をHCl (1+119)に溶解して水で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+119)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である。(例 Merck)
- 4) 塩化ランタン溶液 (10mg La/ml) : 塩化ランタンLaCl₃・7H₂O 5.35g を水で溶解して200mlとする。
- 5) 塩化第二鉄溶液 (10mg Fe/ml) : 結晶塩化第二鉄FeCl₃・6H₂O 12.1g を水で溶解し250mlにする。
- 6) アンモニア水 (1+100)
- 7) 水酸化ナトリウム
- 8) 炭酸ナトリウム
- 9) 塩 酸
- 10) 硝 酸, (1+1)
- 11) 6M酢酸アンモニウム溶液 : 酢酸アンモニウム : 1.6g を水で溶解して250mlにする。
- 12) 6M酢酸溶液 : 氷酢酸 (35+65) を作る。

- 13) 1%炭酸アンモニウム溶液
- 14) 0.6%酢酸アンモニウム溶液
- 15) 1.5Mクロム酸カリウム:クロム酸カリウム K_2CrO_4 72.8g を水に溶解し250mlにする。
- 16) 10%塩酸ヒドロキシルアミン溶液
- 17) シュウ酸
- 18) 過塩素酸
- 19) フッ化水素酸 (1+1)
- 20) 低バックグラウンド放射能測定装置
- 21) pHメータ
- 22) 原子吸光分析器 (日立製508)
- 23) 白金皿
- 24) ガラスフィルタ (25G-4)

4. 安全

フッ化水素酸、塩酸、硝酸、水酸化ナトリウム溶液、あるいはアンモニア水などの皮ふ、眼への飛散、または濃厚ガスの吸入などのないよう注意すること。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) ダストを捕集したろ紙約13枚を白金皿に移し電気炉で温度550℃で約1時間灰化する。	1) 有機物の分解が不十分な場合は灰化の時間を延ばす。ろ紙は週1枚として3ヶ月分に相当する。
2) 灰化後Sr担体溶液(100mg/ml)10mlを正しく加えたのち、 HNO_3 10mlと $HClO_4$ 5ml HF(1+1) 10mlをそれぞれ加えて加熱分解乾固する。	2) 内容液を飛散させぬよう注意する。
3) これにHCl 20mlと水約30mlを加えて加温溶解後ビーカー(1000ml)に洗い移す。	
4) シュウ酸20~30gを加えたのち、アンモニア水を用いてpHを4.2に調整し液量を約1000mlとする。	4) pH調整はシュウ酸を完全に溶解したのちに行う。
5) 沈殿物を加温熟成後数時間~一夜放置する。	5) 加温はホットプレートを使用する。
6) 0.1%シュウ酸アンモニウム溶液で30mlずつ3回沈殿を洗浄しろ液、洗液をすてる。	6) ろ液はCsの系統分析に使用することができる。

操 作	備 考
7) 沈殿は磁製ルツボに入れ電気炉で3時間灰化する。 8) 灰試料をHNO ₃ (1+1)で溶解し、水200mlとFe溶液2mlを加え、煮沸をし炭酸ガスを完全に追い出す。	7) 600℃
9) アンモニア水を加え中和して、加温熟成する。 10) この溶液を5A(11cm)ろ紙でろ過し、温アンモニア水(1+100)で数回洗浄する。	9) pH ≒ 8.5
11) このろ液を100ml以下に濃縮しBa溶液2mlと6M酢酸アンモニウム溶液2mlを加える。	
12) アンモニア水と6M酢酸を用いpH 5.0に調整する。	
13) この溶液を約60℃まで加温してよく攪拌しながら1.5Mクロム酸カリウム溶液を1~2mlを加え沈殿ができるまでガラス棒でビーカの内壁をこすり、数時間放置する。	
14) 試料をメンブランフィルタ(3μm, 47mmφ)でろ過し0.6%酢酸アンモニウム溶液10mlずつ3回洗浄する。	
15) ろ液に水を加え1000mlにしNaOH 15gとNa ₂ CO ₃ 30g~50g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(25G-4)でろ過し1%炭酸アンモニウム溶液で10mlずつ3回洗浄したのち、沈殿を別のビーカにHNO ₃ で溶かしこむ。	
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250mlにする。	17) この溶液が黄色の時は中和後2~3mlの塩酸ヒドロキシルアミン(10%)を加え、クロム酸を還元する。
18) La, Y, Feの各担体溶液それぞれ1mlを加え再び煮沸しアンモニア水で中和し熟成後ろ紙(5C)でろ過し、アンモニア水(1+100)で20mlずつ3回洗浄し、沈殿をすてる。	18) pH 9 ろ液が濁っている場合は溶液をHNO ₃ 酸性後Fe溶液のみ加えて18)の操作をくり返す。
19) ろ液を砂浴上で加熱しアンモニアを追い出し、HNO ₃ 7mlを加え、メスフラスコ(250ml)に移し標線に合せ、5日~2週間保存する。	19) メスフラスコより50μlを取り100mlに正しく希釈し原子吸光分析用の試料とする。

操 作	備 考
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、アンモニア水で中和して加温熟成する。	20) この時刻を記録しておく。 ⁹⁰ Y の減衰の開始時刻である。
21) 沈殿をろ紙(5A)でろ過しアンモニア水(1+100)で 10 ml ずつ 3 回洗浄する。	
22) 沈殿を温 HCl (1+1) 5 ml で溶解し水を加え 70~100 ml にする。	
23) シュウ酸約 2 g を加えよく攪拌しながら加温熟成する。	23) pH を 1.3~1.5 に調整する。
24) 沈殿をろ過棒でメンブランろ紙を用いる過し水で 10 ml ずつ 3 回洗浄し、赤外線ランプで乾燥する。	24) あらかじめメンブランろ紙および試料皿を測っておく。(孔径 0.45 μ)
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。測定の終了時刻も記録する。
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) 操作 21) で分取した試料液を原子吸光装置により所定の条件で安定 Sr 量を求め、回収率を求める。	27) 原子吸光装置 (日立 508 型) の条件 波 長: 4707 Å 光源電流: 20 mA 燃料ガス: アセチレン 3.5 l/min 空 気 15 l/min
28) 6.計算に従って ⁹⁰ Sr 量を求める。	

6. 計 算

$${}^{90}\text{Sr} \text{ (pCi/Kg)} = \left[\left(\frac{N_S}{t_S} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \sqrt{\frac{N_S}{t_S^2} + \frac{N_B}{t_B^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{222} \times \frac{1}{M}$$

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 (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

安定 Sr の回収率は、原子吸光法により全回収 Sr 量、試料中安定 Sr 量および試料中 Ca 量を定量し、次式により算出する。

$$\text{全 Sr 回収率} = \frac{\text{全回収 Sr 量} \times \frac{5884}{0.232 \times \text{試料中 Ca 量} + 5884}}{\text{担体 Sr 量} + \text{試料中安定 Sr 量}}$$

原子吸光法で Sr 量を求める場合、Ca の影響があるのでこれを補正する。但し、試料中安定 Sr 量は添加した担体 Sr 量に比べ少ない (約 1/10 以下) のでこの補正は必要でない。Ca の多い試料では上の式で補正をする。この式で用いた係数は、各装置により異なるので注意を要す。

7. 文 献

1) 放射性ストロンチウム分析法 科学技術庁 1963年

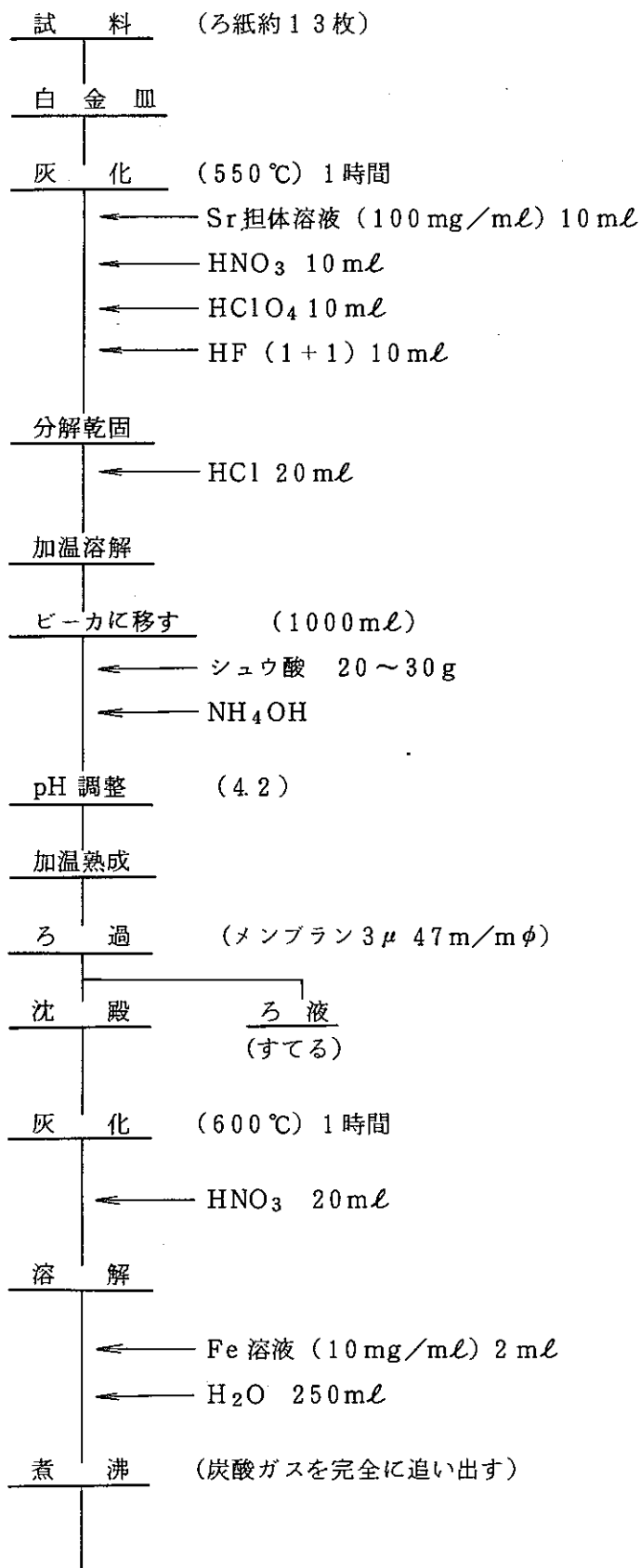
本法は ^{90}Y を ^{90}Sr からミルキングに測定するので ^{89}Sr の定量には用いられない。

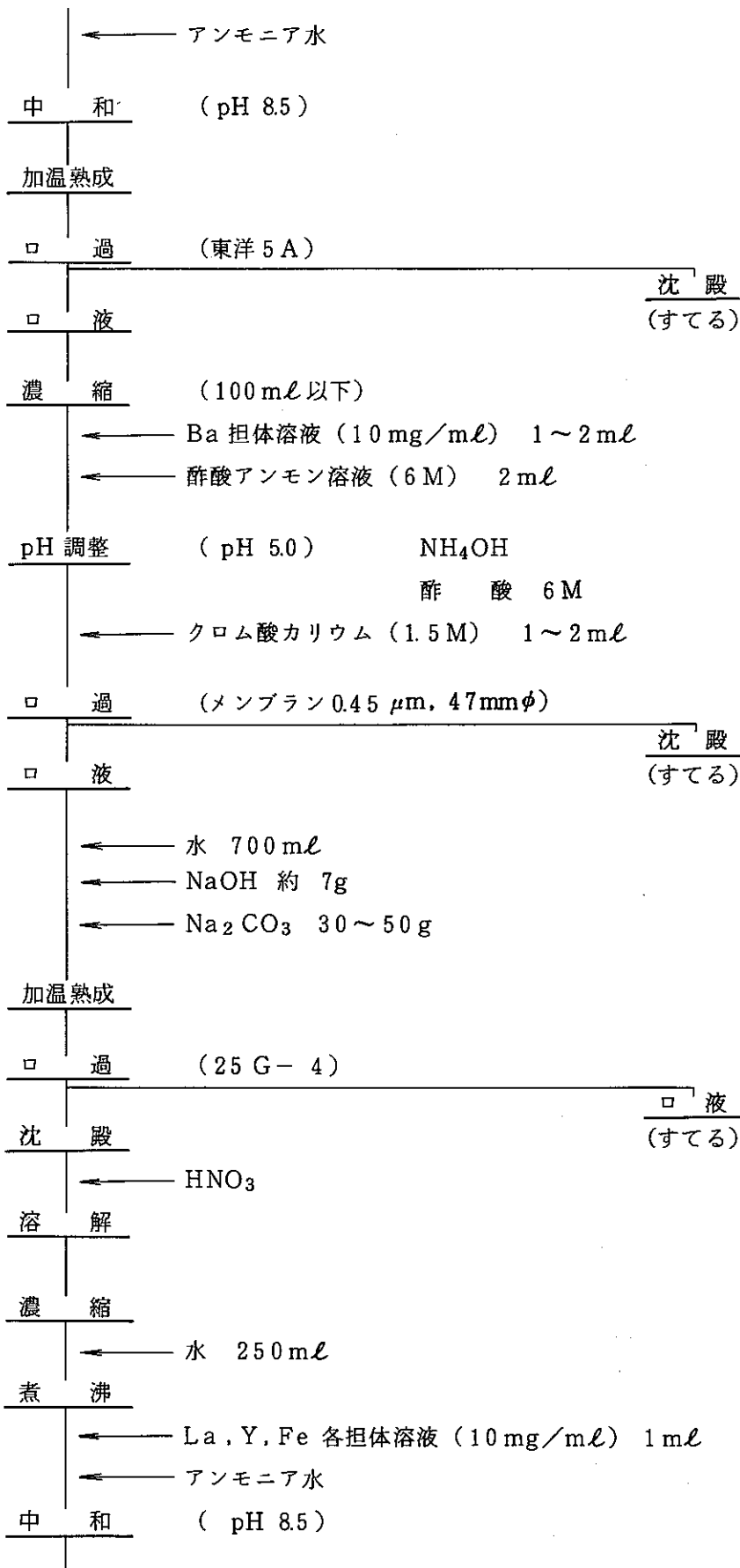
^{89}Sr の分析は次の文献に従うものとする。

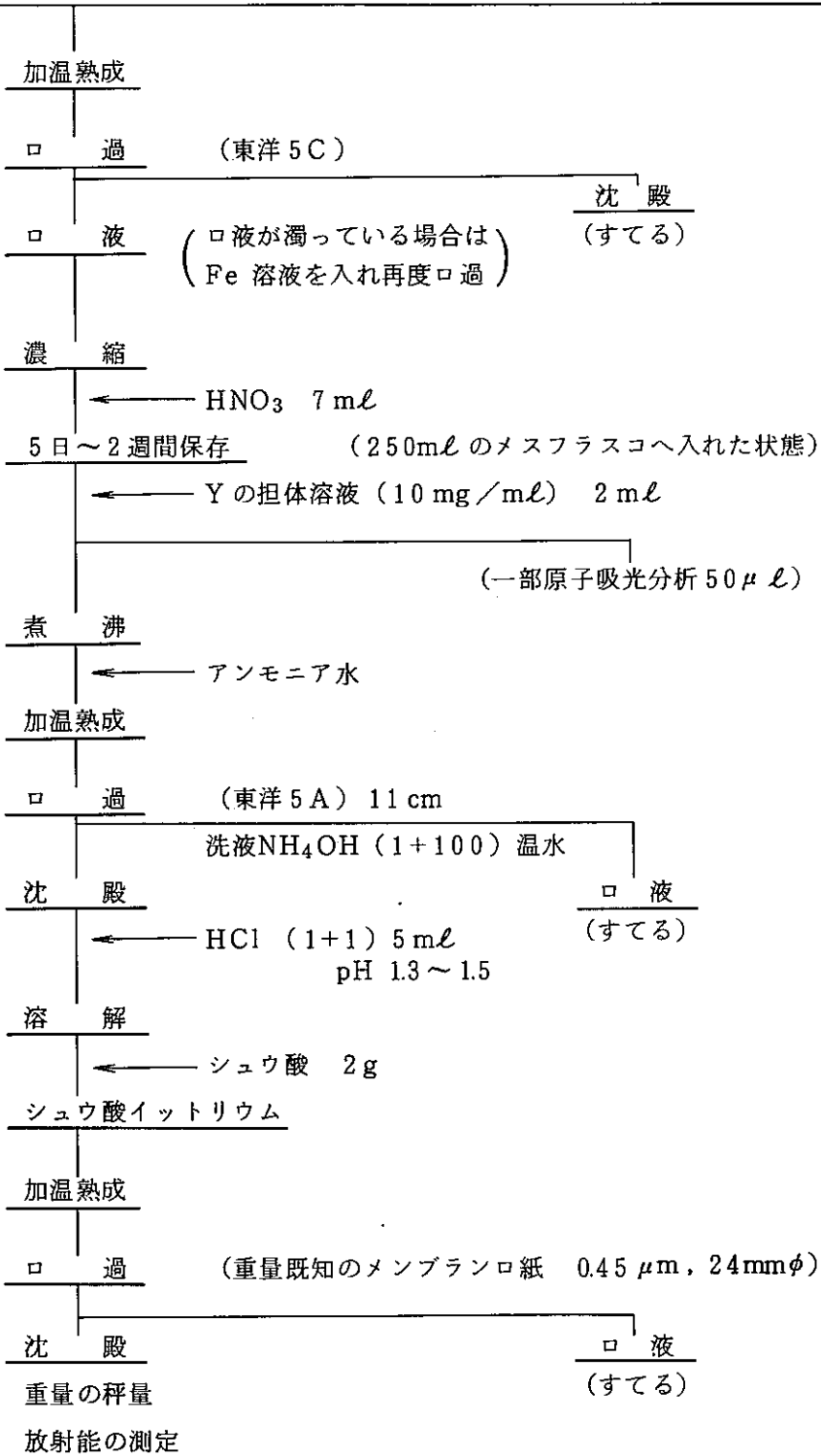
HASL-300 Procedures Manual NYO-4700 (1972)

E-Sr-02-01~12

ダストろ紙の Sr の分析法







大気ダスト中の¹³⁷Cs分析法

本法は「Ge〔Li〕検出器を用いたγ線スペクトロメトリ」（40・221・55・GELI・01
(1979)）によるものとする。

大気ダスト中の²³⁹・²⁴⁰Pu分析法

1. 要 旨

大気ダストを捕集したHE-40Tろ紙をOHラジカル分解法およびフッ化水素酸処理により完全に分解したのち、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。

2. 適用範囲および分析精度

本法はプルトニウムの量が0.05 pCi/試料以上の試料に適用する。この場合の計測時間は15時間、誤差は約30%である。

3. 試薬・器具

試 薬

- 1) ²³⁶Pu 標準溶液 ; 10 dpm/ml 程度のもを用いる。
- 2) 硝 酸 ; (3+2) , (1+13)
- 3) 塩 酸 ; (5+1)
- 4) 硫 酸 ; (1+19)
- 5) 過酸化水素水 ; H₂O₂ (30%)
- 6) 過塩素酸 ; HClO₄ (60%)
- 7) フッ化水素酸 ; HF (46%)
- 8) Fe²⁺ 溶液 (0.1 M) ; 硫酸第1鉄アンモニウム 3.9 g を 0.1 M 塩酸 100 ml に溶かす。
- 9) 溶離液 (イ) または (ロ) を用いる
 - (イ) ヨウ化水素酸-塩酸混合溶液 (HI : 0.1 M, HCl : 8 M) ; ヨウ化水素酸(57%)
13.6 ml と塩酸 708 ml を混合し水で正確に 1 l とする。
 - (ロ) フッ化水素酸-硝酸混合溶液 (HF : 0.01 M, HNO₃ : 0.4 M) ; フッ化水素酸(46%)
0.5 ml と硝酸 60 ml を混合し水で 1333 ml とする。
- 10) メチルレッド指示薬 ; メチルレッド 100 mg をアルコール 100 ml に溶解する。
- 11) アンモニア水 (1+1)

- 12) 陰イオン交換樹脂；(イ) ダイヤイオン SA[#] 100 (100～200 mesh) または (ロ) Dowex 1×8 (100～200 mesh) を次のようにコンデショニング (Conditioning) する。
1. 樹脂 500 ml を 3 l ののびーカに入れ、2 l の水を加えよく攪拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄をデカンテーションにより除く。この操作を 3 回繰返す。
 2. 水酸化ナトリウム溶液 (120 g NaOH/l) を 1 l 加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 3. 1 l の水を加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 4. 塩酸 (1+1) 2 l を加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 5. 1. の要領で樹脂を水洗する。
 6. 水に浸したまま保存する。
 7. 使用直前に樹脂 5 ml を図 1 のカラムにつめ、水 10 CV, 硫酸 (3+2) 10 CV を流す。

器 具

- 1) イオン交換カラム；図 1
- 2) 電着セル；図 2
- 3) 電着板；直径 24 mm, 厚さ 1 mm SUS-32 ステンレス, 希硝酸で煮沸洗浄しておく。
- 4) 電着装置
- 5) シリコン半導体検出器 (有効面積 450 mm²)
- 6) 検出器用真空容器
- 7) 波高分析器

4. 安 全

過酸化水素による湿式酸化では OH ラジカル反応の終点で乾固する寸前で、激しく燃焼することがあるので、抑制剤として硝酸を添加しておくように注意する。

フッ化水素酸、塩酸、硝酸、水酸化ナトリウム溶液あるいはアンモニア水などの皮ふ、眼への飛散、または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) ダストを捕集したろ紙試料を 1000 ml コニカルビーカにとり、 ²³⁶ Pu 標準溶液を正確に 0.1 ml 加える。	1) ²³⁶ Pu 標準溶液は 0.1 ml のマイクロピペットか 0.1 ml のエッペンドルフピペットで加えること。
2) H ₂ O ₂ (30%) 100 ml を加えサンドバス上で加熱する。	2) 抑制剤として硝酸を添加する。

操 作	備 考
3) 沸とうが始まったら 0.1 MFe ²⁺ 溶液を 2~3 滴加える。	3) Fe ²⁺ の触媒作用で生じる OHラジカルが有機物を分解する。
4) 蒸発乾固する。	4) 乾固寸前でサンドバスの温度を下げる。
5) 放冷ののち HClO ₄ 5 ml を加え時計皿で蓋をしてサンドバス上で約 1 時間加熱する。	5) 有機物の分解を完全に行なうため
6) 放冷ののち水で 200 ml テフロンビーカーに移す。	
7) HF 10 ml および HNO ₃ 5 ml を加え乾固寸前まで加熱する。	7) ケイ酸を SiF ₄ にし追い出すため。
8) HNO ₃ (1+13) 50 ml を加えサンドバス上で塩が溶けるまで加熱する。	8) 残査があればろ紙(5C)で除く。
9) 放冷ののち水酸化第二鉄の沈殿が生ずるまで、アンモニア水を加える。	9) よく攪拌しながら加える。沈殿が生じたのちさらに 2, 3 ml 過剰に加える。
10) ろ紙(5B)で沈殿を集める。ろ液はすてる。	
11) 沈殿を温 HNO ₃ (3+2) 10 ml で溶かす。ろ液を 50 ml ビーカーに受ける。	
12) ろ紙を温 HNO ₃ (3+2) 10 ml で 2 回洗う。洗液は 11) のろ液に合せる。	
13) 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 以下で通す。	
14) HNO ₃ (3+2) 30 ml ずつ 3 回、次に HCl (5+1) 30 ml ずつ 4 回通し、カラムを洗浄する。	14) カラムの上部器壁に塩が残らないようによく洗う。
15) 溶離液 40 ml を流し、プルトニウムを溶離する。	15) ウラン含量の多い試料では溶離液 (イ) を用いる。
16) 流出液を 50 ml ビーカーに受け、蒸発乾固する。	
17) HClO ₄ を数滴加え白煙が生じなくなるまで加熱する。	
18) H ₂ SO ₄ (1+19) 5 ml を加え加温溶解する。	
19) メチルレッド指示薬を 1 滴加える。	

操 作	備 考
<p>20) メチルレッドの赤色が黄色に変わるまで、よく攪拌しながらアンモニア水を滴加する。</p> <p>21) H₂SO₄(1+19)をよく攪拌しながら赤色に変わるまで加える。さらに3滴加剩に加える。</p> <p>22) 電着板をセットした電着セルに電着液 21) を移す。</p> <p>23) 白金電極の先が電着液につかるようにし、電着装置にセットする。DC 1A で 2時間以上通電する。</p> <p>24) アンモニア水を2滴加え、さらに1分間通電する。</p> <p>25) セルを電着装置から外し、電解液を捨てる。</p> <p>26) セル内を多量の水道水で洗ったのち、電着板を取り出す。電着板を水でよく洗い、乾燥のち電熱器上で5分間赤熱する。</p> <p>27) あらかじめ校正してあるαスペクトロメータの真空容器内の所定の位置に電着板をセットし、プルトニウムのα線を測定する。</p> <p>28) 標準プルトニウム線源と同じチャンネル範囲の計数(S₁, S₂)を読みとり計算する。データの読み出しは、組込のプリンタで行う。</p> <p>29) 6.計算に従ってプルトニウム量を算出する。</p>	<p>21) この操作で溶液の pH は約 2.0 に調整される。</p> <p>27) 波高分析器は ²³⁶Pu, ²³⁸Pu, ²³⁹Pu の標準線源で校正し、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。(B₁, B₂)</p> <p>28) 波高分析器のマニュアル参照。</p>

6. 計 算

$${}^{239, 240}\text{Pu} (\text{pCi}/\text{試料}) A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22}$$

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

$$Y = \frac{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}}{\frac{f}{100} \cdot K} \times 100$$

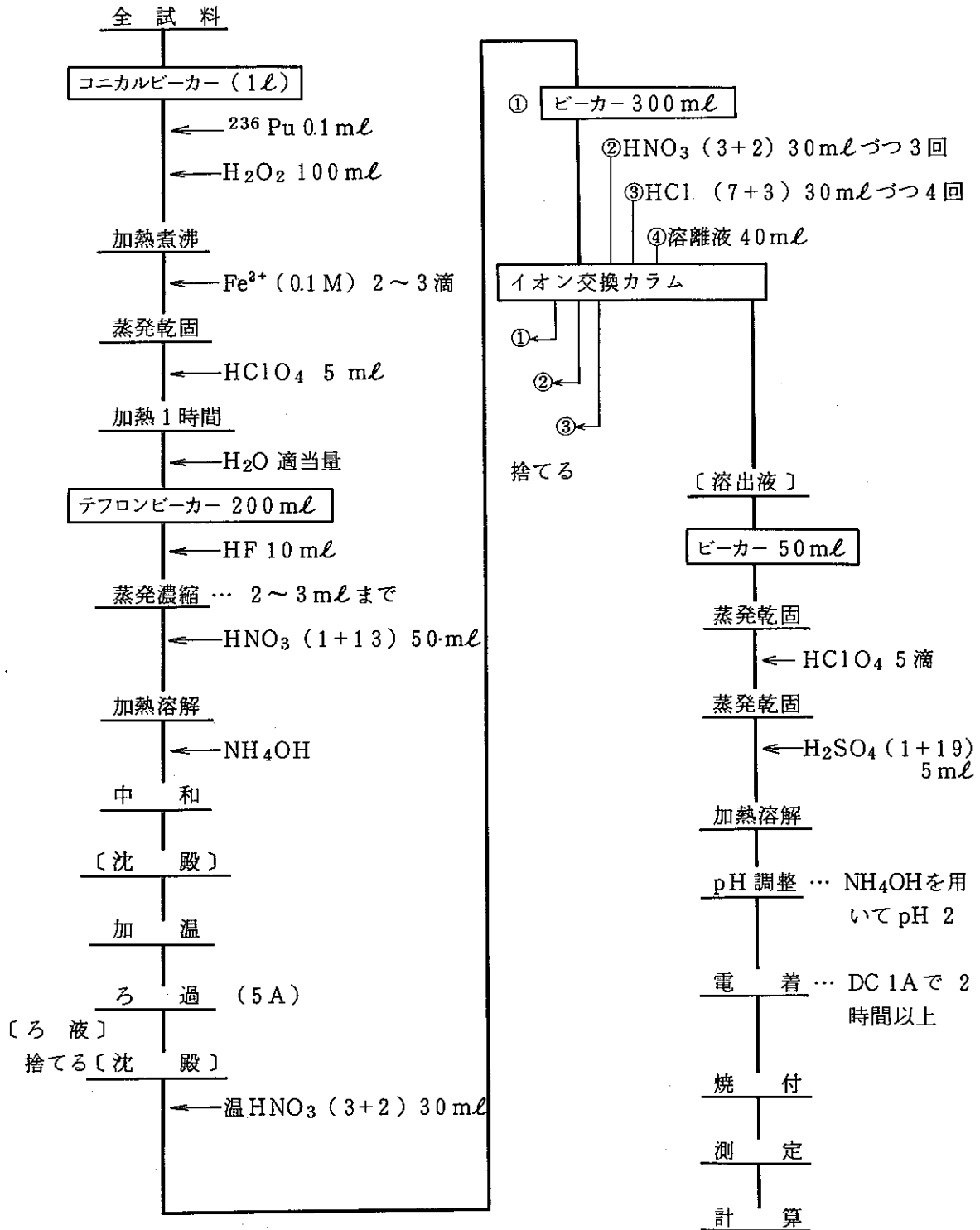
ここで

- A ; Pu-239, 240放射能濃度 (pCi/試料)
 σ_A ; Pu-239, 240放射能濃度の誤差 (pCi/試料)
 K ; スパイクしたPu-236量 (dpm)
 σK ; スパイクしたPu-236量誤差 (dpm)
 t ; 試料測定時間 (分)
 t_b ; B.G 測定時間 (分)
 S_1 ; 試料測定におけるPu-239, 240チャンネル計数值 (counts)
 S_2 ; 試料測定におけるPu-236チャンネル計数值 (counts)
 B_1 ; B.G 測定におけるPu-239, 240チャンネル計数值 (counts)
 B_2 ; B.G 測定におけるPu-236チャンネル計数值 (counts)
 Y ; 回収率 (%)
 f ; 計数効率 (%)

7. 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 (3), 449 (1971)。
- (3) 長沢, 坪 ; 原燃公社東海事業所資料, Nq 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)
- (4) 阪上正信, 今井利夫 ; 第15回日本放射線影響学会 (1972, 1A-21)
- (5) B. Sansoni et al. ; Z. Anal. Chem. 243, 487 (1968)
- (6) 大峰 守, 野村 保, 木下 睦, 村野 徹 ; 第9回日本保健物理協議会予稿集 p. 27
(1974)

8. 工程図



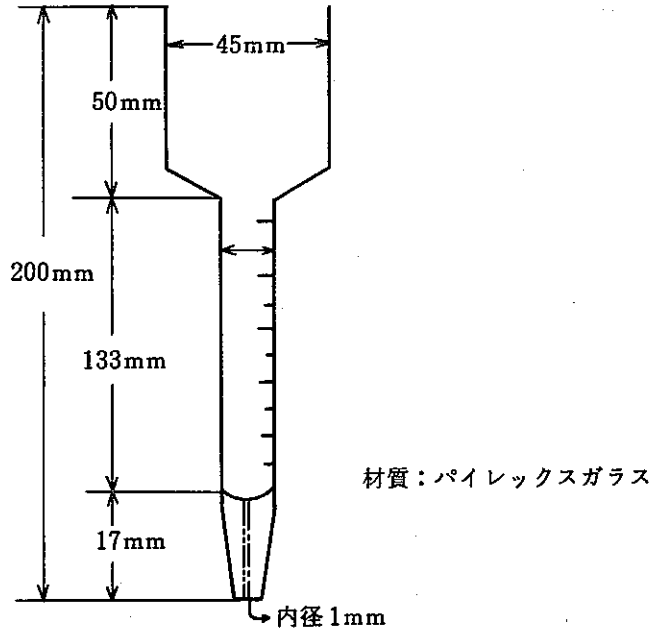


図1 イオン交換カラム

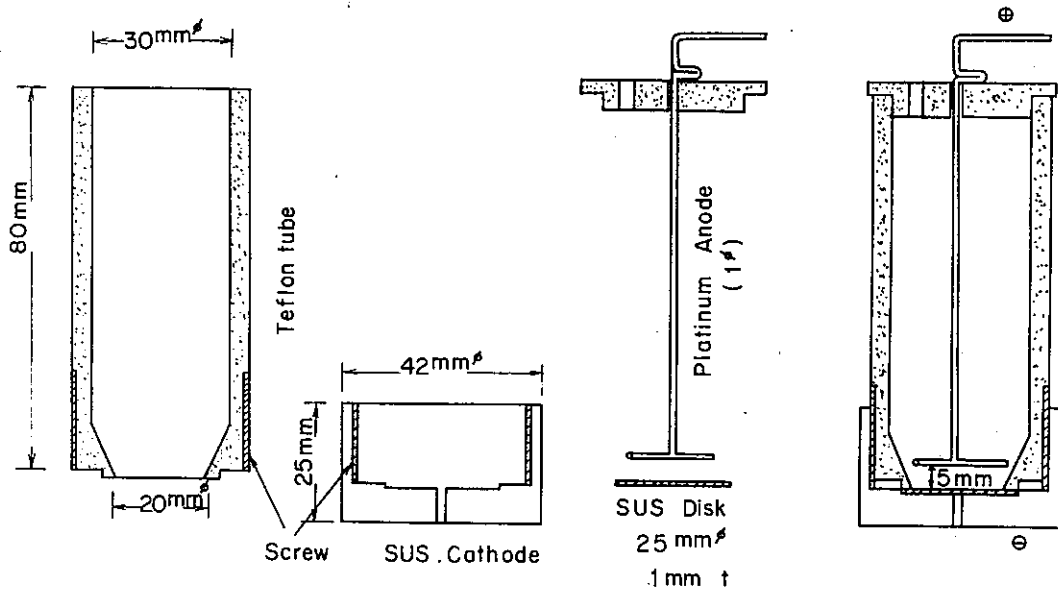


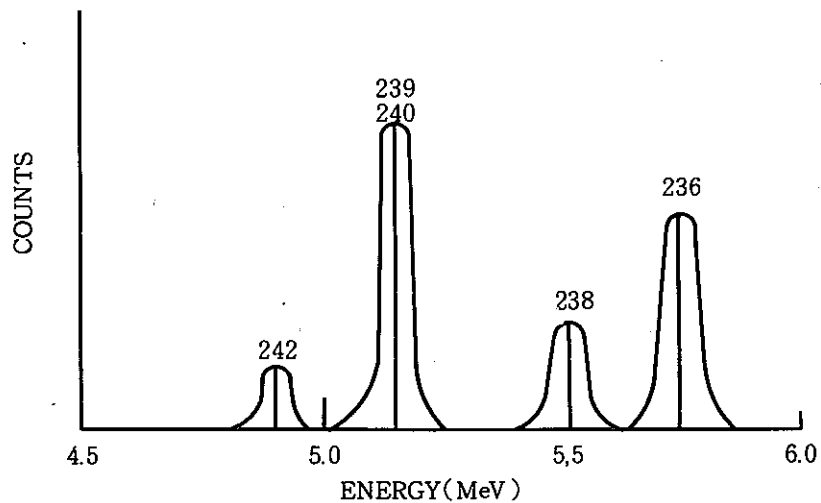
図2 電着セル

付録

プルトニウム同位体の核データ

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 が主な α 放射体である。これらの測定スペクトルは大略下図のようになる。

プルトニウム α 線スペクトル

核データ

核種	α 線エネルギー (MeV)	放出率 (%)	半減期 (年)
Pu-236	5.77	69	2.85
	5.72	31	
Pu-238	5.50	72	86.4
	5.46	28	
Pu-239	5.16	73	2.44×10^4
	5.15	15	
Pu-240	5.17	76	6537
	5.12	24	
Pu-242	4.90	76	3.9×10^5
	4.86	24	

大気中 ^{131}I 分析法

本法は「Ge (Li) 検出器を用いた γ 線スペクトロメトリ」(40・221・55・GELI・01 (1979)) によるものとする。

雨水の採取および前処理法

1. 要 旨

1 カ月分の雨水を 1 試料とし、70A-H 型放射能降水採取装置により採取する。

2. 採取に用する器具

- 1) 採取器：70A-H 型放射能降水採取装置，直径 252mm 受水面積 500cm²
- 2) 貯水びん：5ℓ用，10ℓ用ポリビン

3. 採 取 量

1 ヶ月間の全降雨を 1 試料とする。

4. 設置場所

雨水採取器は構築物や樹木の影響がなく，地面からの飛まつが受水ロートに入らないような場所を選ぶ。

5. 作業手順

- 1) 毎月始めに採取し，新しくポリビンを設置する。
- 2) 受水ロートの内面や導管に付着したちりを水道水で洗い落とす。
- 3) 採取した降水はよく攪拌し，メスシリンダーを用いて全量を測る。
- 4) ポリビンには，日付，採取場所を明記し，1カ月の降水量，採水期間を記録する。

雨水中の全 β 放射能測定法

1. 要 旨

雨水中の全ベータ放射能測定は試料からのベータ線をエネルギー区分なしに測定し、ウランの放射能との比較により、試料中の放射能を〔pCi/ml〕または〔mCi/km²〕単位で表わす方法である。

2. 適用範囲および精度

本法は、全 β 放射能が、2 pCi/ml 以上の試料に適用する。この場合、試料の測定時間は60分、誤差は約30%である。

3. 試薬、器具

- (1) 6 M硝酸
- (2) サンドバス
- (3) 低バックグラウンド放射能測定装置：ガスフロー型、反同時計方式

4. 分析操作

操 作	備 考
1) よく振りまぜて均一にした試料1ℓをとる。	1) 酸を加えてない試料には6 M硝酸2 mlを加える。
2) 試料を蒸発皿に移し、沸騰を避けて濃縮し約5 mlにする。	3) 沸騰を避ける。試料皿はあらかじめ重量を秤しておく。
3) 放射能測定用試料皿に少量ずつ移し、水浴上または赤外線ランプの下で乾燥する。	4) 乾燥後デシケータ中で放冷する。
4) 蒸発皿を少量の水で洗い、洗液は3)の試料皿に合わせて赤外線ランプ下で完全に乾燥する。	5) 重量を秤り残査の重さを求めておく。
5) 放冷後、測定用試料として5.計測により測定する。	

5. 計 測

- 1) 比較試料を20分間計測し、計数装置の動作が正常か否かをたしかめる。計数値は記録する。
- 2) 自然計数を30分間計測する。計数値を記録する(N_{b1})。
- 3) 試料を入れ30分間計測する。計数値を記録する(N_S)。
- 4) 自然計数を30分間計測し、2)の値との和を求める($N_{b2}, N_{b1} + N_{b2} = N_b$)。

6. 計 算

試料の計数値から自然計数率を差引き、真の計数率 (cpm) および標準偏差を次式によって求める。

$$n \pm \Delta n = \left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \left(\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2} \right)^{1/2}$$

ここで N_s : 試料の全計数

t_s : 試料の計測時間 (30分)

N_b : 自然計数 ($N_{b1} + N_{b2}$)

t_b : 自然計数の計測時間 (60分)

比較試料についても同様に $n_u \pm \Delta n_u$ を求める。

Uの標準溶液を一定量とり電着して標準線源をつくった場合

Uの放射能 N_u (dpm) は

$$N_u = 1.48 \times W \quad (W: U \text{の重量 } \mu\text{g})$$

試料の全 β 放射能は次式によって求められる。

比較試料の計数率を $n_u \pm \Delta n_u$ (cpm)

未知試料の計数率を $n \pm \Delta n$ (cpm)

$$N \pm \Delta N = N_u \frac{n \pm \Delta n}{n_u \pm \Delta n_u} = N_u \frac{n}{n_u} \pm N_u \frac{n}{n_u} \left[\left(\frac{\Delta n}{n} \right)^2 + \left(\frac{\Delta n_u}{n_u} \right)^2 \right]^{1/2} \text{ [dpm]}$$

$N \geq 3 \Delta N$ のとき計測結果は有意とし、全 β 値を求める。

$N < 3 \Delta N$ のとき検出されずとする。

$$\text{全 } \beta \text{ (pCi/ml)} = \frac{N}{2.22} \times 10^{-3}$$

または

$$\text{全 } \beta \text{ 放射能 } C = \frac{100}{2.22} \times \frac{n}{E_f} \times \frac{1}{Q} \text{ (PCi/ml)}$$

ここで C : 放射能濃度 (pCi/ml)

n : 試料計数率 (cpm)

E_f : U_3O_8 標準試料を用いた計数効率 (%)

Q : 試水量 (ml)

または

$$\text{全}\beta\text{放射能 } C' = C \times m$$

ここで C' : 総降下量 (mCi/km²)

C : 放射能濃度 (pCi/ml)

m : 降水量 (mm)

雨水中の³H分析法

(蒸留-液体シンチレーション測定法)

1. 要 旨

試料を蒸留し、この蒸留水を液体シンチレータと混合し、これを液体シンチレーション測定装置を用いて外部線源比法により、トリチウムのβ線（β_{max}；18keV）を測定する。

2. 適用範囲および検出限界

雨水、飲料水、原水、河川水、海水等水試料中のトリチウムの分析法として適用できる。

検出限界は、試料水 50 ml を用いて、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタ（B.G. 約 4 cpm）により 100 分間計測した場合、約 100 pCi/l で、このときの信頼度は、99.73% である。

3. 試薬・器具

- 1) 液体シンチレータ；NEN (New England Nuclear) 社製 Aquasol - II 又は同仁薬化学研究所製シンチゾル - 500。
- 2) トリチウム標準溶液；RCC (Radiochemical Centre, 英国) 製標準溶液
- 3) クエンチングスタンダード；トリチウム標準溶液の既知量（100～1000 dpm 程度）と、クエンチャーとして四塩化炭素（100～900 μl）をシンチレータに溶解して、表 1. のようなクエンチングスタンダードを調製する。

表 1.

試料番号	トリチウム標準溶液 No dpm/ml	四塩化炭素	シンチレータ
1	1 ml	100 μl	100 ml
2	"	200 "	"
3	"	300 "	"
4	"	400 "	"
5	"	500 "	"
6	"	600 "	"
7	"	700 "	"
8	"	800 "	"
9	"	900 "	"

- 4) 過酸化ナトリウム
- 5) 硝酸銀溶液：硝酸銀 1g を 0.1 M 硝酸 100 ml に溶解する。
- 6) 蒸留装置：硬質ガラス製，図 1 参照
- 7) 測定用バイアル；容量 100 ml テフロン製バイアル
- 8) マントルヒータ；100 V-200 W，100 ml ナス型フラスコ使用可能なもの。
- 9) スライダック；0~110 V，3 A 程度通電可能なもの。
- 10) ウォータバス；約 50 °C に温度調節可能なもの。
- 11) 液体シンチレーションカウンタ；Aloka 製 LSC-LB 1

4. 試料調製

操 作	備 考
<ol style="list-style-type: none"> 1) 試料約 70 ml を 100 ml のナス型フラスコにとり，過酸化ナトリウム 0.1 g を加える。 2) 蒸留装置を組み立て，冷却水が流れていることを確認してからマントルヒータに通電する。スライダックを調節して約 70 V の電圧にし，蒸留液は 100 ml の三角フラスコに受ける。この状態で，試料が完全に乾固するまで蒸留を行なう。 3) この蒸留水数 ml を試験管にとり，これに硝酸銀水溶液数滴を加え，白濁する場合にはこの蒸留液を再度蒸留し，白濁しなくなるまでこの操作をくり返す。 4) 蒸留液 50 ml を液体シンチレーション測定用バイアルにとり，これに液体シンチレータ 50 ml を加えてふたをし，よく振り混ぜる。 5) ウォータバスを用い 50 °C で 3~5 分間温める。 6) バイアルの外側をティッシュ等を用いよく拭ったのち，化学ルミネッセンスによる偽計数を避けるため，2~3 時間冷暗所に放置する。 7) 極低トリチウム濃度水（蒸留深海水，メタン燃焼水等）50 ml を測定用バイアルにとり，試料と同様に 4)~6) の操作を行ない，バック・グラウンド測定用試料とする。 	<ol style="list-style-type: none"> 1) フラスコは使用前によく乾燥しておく。 2) 試料の突沸に注意する。 6) 測定器内に測定待ちの状態に放置するのがよい。

5. 測定操作

測定器の詳細な使用方法については備え付けの取扱い説明書を参考されたい。

また、測定器は環境試料のトリチウムを計測するための最適条件に調整されているものとする。

5-1 計数効率補正曲線の作成

3-3) により作成したクエンチングスタンダードを用いて計数効率補正曲線を作成する。液体シンチレーション法による低エネルギーβ線の測定に関しては、その試料自身のクエンチング（消光効果）による計数効率の低下が問題であり、このクエンチングの強弱と計数効率の関係を正しく把握しておくことが重要である。クエンチングの強弱を表現する方法の一つとして、単一エネルギーのγ線を試料の外部から照射し、発生するコンプトン電子によるパルス波高分布を2つのウインドウで計測し、その比を用いる方法があり、これを外部線源標準法と呼ぶが、これはクエンチングの強弱による波高分布の違いを利用したものであり、本法ではこれを用いている。

5-1-1 クエンチングスタンダードの計数効率の測定

各スタンダード10分間ずつ10回繰り返し測定を行う。10個の計数値のうち、最初の5個を除きあとの5個のデータを用い（試料の温度が計測室内の温度に達するのに時間がかかりこのため最初の測定では、一般的に計数が高い）その平均値をその試料のトリチウムチャンネル計数値とする。各クエンチング・スタンダードの計数効率は次式で求める。

$$E = \frac{N_q}{N_o} \times 100$$

ここで、

N_o ; 各クエンチングスタンダードに加えたトリチウム放射能
[dpm]

N_q ; 各クエンチングスタンダードのトリチウムチャンネルの
計数 [cpm]

E ; 各クエンチングスタンダードの計数効率 [%]

5-1-2 各クエンチングスタンダードの外部線源比の測定

本法では、γ線源に¹³⁷Csを用いているが、これは測定器によって異なる場合がある。また、この線源は内蔵されている場合とそうでない場合がある。線源が内蔵されていない場合は付属の線源を所定の位置に装着し、測定器を外部線源比測定モードにしなければならない。内蔵されている場合は試料のトリチウムを計測後自動的に照射され計数されるようになっていく。いずれの場合も、計測室内に試料がはいってから20～30分以後に計測が開始されるようにし、10回以上繰り返し測定（リピートモード）してからその平均値を用いる。

各クエンチング・スタンダードの外部線源比は次式により求める。

$$R = \frac{N_{EXT}}{N_c}$$

ここで

R : 外部線源比

N_{EXT} : 低波高側のウインドウの計数〔カウント〕

N_c : 高波高側のウインドウの計数〔カウント〕

外部線源の測定時間については、一般的にはこれを特に指定せず、上記計算式における分母（高波高側ウインドウの計数）をあらかじめ100, 1000, 10000, …… , 等の数値に設定しておくことにより、計算を簡略化する方法が行なわれている。

5-1-3

前2項によって得られた数値を用いて、図2に示すような計数効率補正曲線を作成する。

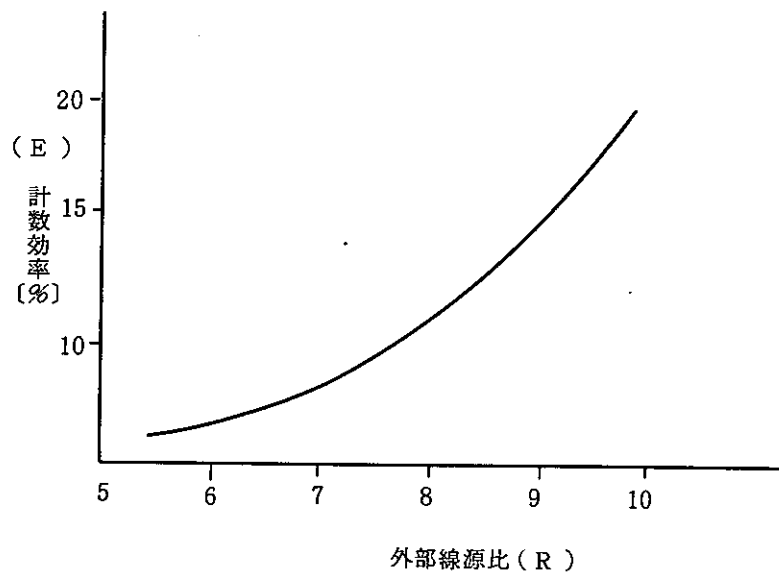


図2 計数効率補正曲線例

5-2

4.により調製した試料およびバックグラウンド用試料を、測定器内部に2～3時間放置後20分づつ10回繰返し測定し、得られた値の最初の1～3回を除いた他の値を計算に用いる。外部線源比の測定は前記5-1-2と同様に行なう。

次に空のバイアルを測定しておく。これは、バックグラウンドの一成分として、測定器自身の雑音を見るものであり、試料のクエンチングの影響を受けないので、トリチウム測定用試料と、バックグラウンド測定用試料間の計数効率に大きな差があるとき、バックグラウンドレベルの³Hを測定する場合には、この雑音の寄与は無視できなくなる。

5-3 トリチウム濃度の計算

次式にしたがって計算を行なう。

$$C = \left(\frac{\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_{b2}}{t_{b2}}}{\eta_s} - \frac{\frac{N_{b1}}{t_{b1}} - \frac{N_{b2}}{t_{b2}}}{\eta_b} \right) / W \quad 2.22$$

$$\sigma_c = \left(\frac{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_{b2}}{t_{b2}^2}}{\eta_s^2} + \frac{\frac{N_{b1}}{t_{b1}^2} + \frac{N_{b2}}{t_{b2}^2}}{\eta_b^2} \right)^{1/2} / W \quad 2.22$$

ここで、C ; トリチウム濃度 [pCi/ml]

σ_c ; 上記標準偏差 [1 σ]

W ; 供試料 [ml]

N_s ; 試料のトリチウムチャンネルカウント数

N_{b1} ; バックグラウンド測定用試料のトリチウムチャンネルカウント数

N_{b2} ; 空のバイアルのトリチウムチャンネルカウント数

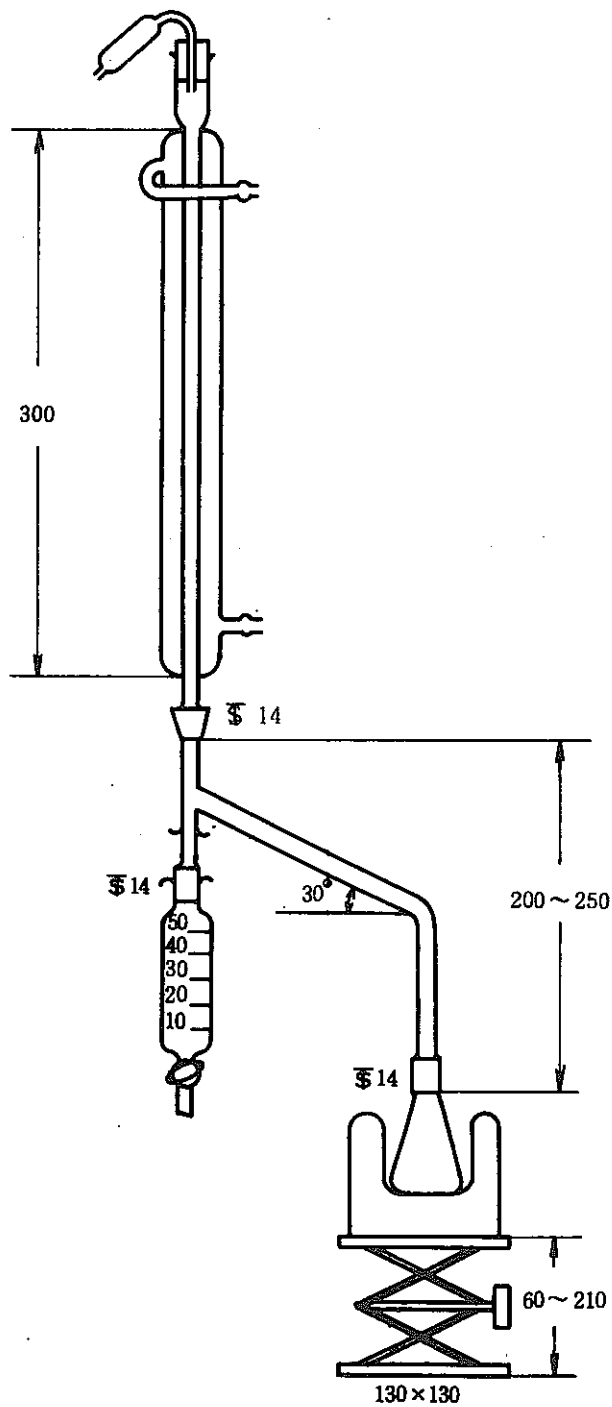
t_s ; 試料の計数時間 [分]

t_{b1} ; バックグラウンド試料計数時間 [分]

t_{b2} ; 空のバイアル計数時間

η_s ; 試料の計数効率

η_b ; バックグラウンド試料の計数効率



单位 mm

图1 蒸留装置

降下塵の捕集法

1. 要 旨

受水面積 $5,000\text{cm}^2$ の大型水盤に1ヶ月間に降下した降水とちりとを集める。

2. 採取に要する器具

- 1) 採取器；受水面積 $5,000\text{cm}^2$ ， 深さ 30cm のステンレス製の大型水盤を高さ 80cm の鉄製わくにのせる。
- 2) ポリエチレンびん； 20l
- 3) プラスチック製定規
- 4) 硝 酸

3. 採取量

1ヶ月間の降下した降水とちりを全量採取する。

4. 設置場所

建物や樹木の影響のない地点を選び、水盤の底が水平になるようにする。

5. 作業手順

- 1) 水盤の内面を水で洗浄し、深さ約 1cm になるように水を入れておき、1ヶ月間の降水と自然落下じん埃を受ける。この間水盤の中の水は常に 1cm 以上の深さに保っておく。
- 2) 毎月初めに、水盤にたまった降水、自然落下じん埃の深さをプラスチック製定規で数カ所測る。
- 3) 試料水の深さ、水盤水の全量、水盤の放置期間を記録する。
- 4) 水盤のコックにビニールホースを接続し、 20l ポリびんに試料水を入れる。
- 5) ポリびんに、日付、採取場所を明記する。
- 6) 20l ポリびんに採取した試料水に硝酸 100ml を加える。

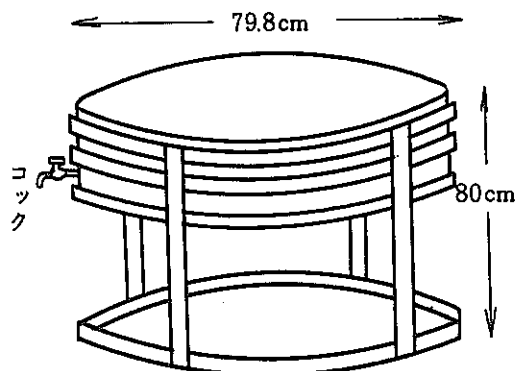


図1 降下塵採取用大型水盤

降下塵中の全 β 放射能測定法

1. 要 旨

降下塵中の全ベータ放射能測定は、試料からの β 線をエネルギー区分なしに測定し、カリウムの放射能との比較により、試料中の放射能を[mCi/km²]単位で表わす方法である。

2. 適用範囲および精度

本法は、大型水盤に降下した試料（フォールアウト）中に10pCi以上の放射能を含む場合に適用される。測定時間40分したときの精度は約30%である。

3. 測定に要する装置・試薬

- (1) GM計数装置（50mm ϕ ）
- (2) サンドバス
- (3) 硝酸（6N）

4. 作業手順

操 作	備 考
1) よく振りまぜて均一にした試料から10 ℓ をとる。	1) 酸を加えてない試料には6N硝酸20mlを加える。10 ℓ 未満のときは全量を使う。
2) 試料をビーカーに移し、沸騰を避けて濃縮し約50mlにし、蒸発皿に移しさらに濃縮し、10mlにする。	3) 沸騰を避ける。試料皿はあらかじめ重量を秤しておく。
3) 放射能測定用試料皿に少量ずつ移し、水浴上または赤外線ランプの下で乾燥する。	4) 乾燥後デシケータ中で放冷する。
4) 蒸発皿を少量の水で洗い、洗液は3)の試料皿に合せて赤外線ランプ下で完全に乾燥する。	5) 重量を秤り残渣の重さを求めておく。
5) 放冷後測定用試料として5.計測により測定する。	

5. 計 測

- 1) 比較試料を20分間計測し、計数装置の動作が正常か否かをたしかめる。比較試料は、塩化カリウムを試料と同一重量使用する。
- 2) 自然計数を30分間計測する。計数値を記録する（Nb₁）
- 3) 試料を入れ60分間計測する。計数値を記録する（Ns）
- 4) 自然計数を30分間計測し（Nb₂）、2)の値（Nb₂）との和を求める（Nb₁+Nb₂=Nb）。

6. 計算

次式により放射能濃度を計算する。

$$N \pm \Delta N = N_K \frac{n \pm \Delta n}{n_K \pm \Delta n_K} = N_K \frac{n}{n_K} \pm N_K \frac{n}{n_K} \left[\left(\frac{\Delta n}{n} \right)^2 + \left(\frac{\Delta n_K}{n_K} \right)^2 \right]^{1/2}$$

ここで $N_K = 0.9 \times W$ (W はKClのmg数) : KClの壊変率 (dpm)

$$n \pm \Delta n = \left(\frac{N_S}{t_S} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \left[\frac{N_S}{t_S^2} + \frac{N_B}{t_B^2} \right]^{1/2} : \text{試料の計数率 (cpm)}$$

$$n_K \pm \Delta n_K = \left(\frac{N_K}{t_K} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \left[\frac{N_K}{t_K^2} + \frac{N_B}{t_B^2} \right]^{1/2} : \text{KClの計数率 (cpm)}$$

$N \geq 3 \Delta N$ の場合有意とし、全 β 放射能を算出する。

$N < 3 \Delta N$ の場合は検出限界以下と表示する。

$$\text{全}\beta\text{放射能 } C [\text{mCi}/\text{km}^2] = \frac{10}{2.22} \times N_K \frac{n}{n_K} \times \frac{1}{S} \times \frac{Q}{10}$$

ここで n : 試料の計数率 (cpm)

N_K : KCl比較試料の壊変率 (dpm)

n_K : " の計数率 (cpm)

S : 受水面積 (cm^2)

Q : 受水全量 (ℓ)

飲料水・原水の採取法

1. 要 旨

飲料水を直接水道蛇口より採取し、原水は長柄のついたひしゃくでくみあげて採取する。放射能測定用試料には硝酸を加え、核種の器壁への吸着を防ぐ。

2. 採取に要する器具

- 1) サンプリング用ひしゃく
- 2) ポリエチレン製ロート
- 3) ポリびん：10 ℓおよび100 ml
- 4) 硝 酸
- 5) 温度計

3. 採取量

^3H 測定用に100 ml、その他の放射能測定用に10 ℓ採取する。

4. 採取場所

- 1) 飲料水は、水道蛇口より採取する。
- 2) 原水は、貯水池岸から、サンプリング用ひしゃくにより採取する。

5. 作業手順

- 1) 飲料水の場合は、水道蛇口より直接、原水の場合は、サンプリング用ひしゃくとロートを
用い、それぞれ10 ℓポリビンと100 ml ポリビンに採取する。温度計により、水温を測定し、
記録する。
- 2) ポリびんに、採取年月日、採取場所を明記する。
- 3) 10 ℓポリビンに硝酸20 ml を入れ、100 ml ポリビンには入れない。10 ℓポリビンは全
 β 放射能および核種分析用試料、100 ml ポリビンは ^3H 測定用試料として用いる。

6. 安 全

貯水池で、試料採取するときは、足をすべらしたりしないよう注意すること。

飲料水・原水の全 β 放射能測定法

1. 要 旨

本法は、試料中からのベータ線をエネルギー区分なしに測定し、ウランの放射能との比較により、試料の放射能濃度を [$\mu\text{Ci}/\text{ml}$] 単位で表わすものである。

2. 適用範囲および精度

本法は、全 β 放射能が、 $2 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{l}$ 以上の試料に適用する。この場合、試料の測定時間は60分、誤差は約30%である。

3. 機器および試薬

- 1) 6N硝酸
- 2) サンドバス
- 3) ステンレス製試料皿 ($2'' \phi$)
- 4) U_3O_8 標準試料
- 5) 低バックグラウンド放射能測定装置：ガスフロー型反同時計数方式

4. 分析操作

操 作	備 考
1) よくふりまぜて均一にした試料1 l をとる。	
2) 試料を蒸発皿に移し、サンドバス上で沸騰をさせて濃縮し約5mlにする。	1) 酸を加えてない試料には6N硝酸2mlを加える。
3) 放射能測定用試料皿にピペットで少量ずつ移し、赤外線ランプ下で乾燥する。	3) 試料が飛び散らないようランプとの距離を20cm以上とする。試料皿の重量をあらかじめはかっておく。
4) 蒸発皿を少量の蒸留水で洗い、洗液は3)の試料皿に合わせて赤外線ランプ下で完全に乾燥する。	
5) デシケータ内に入れ放冷し、全 β 放射能測定用試料とする。	
6) 低バックグラウンド・ガスフロー計数装置で測定する。	

5. 計 算

次式によって放射能濃度を算出する。

$$\left(\frac{n}{t_n} - \frac{b}{t_b} \right) \times \frac{1}{\eta} \times \frac{1}{2.22} \times 10^{-9} \quad [\mu\text{Ci}/\text{ml}]$$

ここで

n : 試料計数

t_n : 試料計数時間 (分)

b : 自然計数

t_b : 自然計数時間 (分)

η : 計数効率 計数効率は次式によって算出する。

$$\eta = \left(\frac{\text{比較試料計数}}{\text{比較試料計数時間}} - \frac{\text{自然計数}}{\text{自然計数時間}} \right) / \text{比較試料壊変率}$$

飲料水・原水中の³H分析法

本法は「雨水中の³H分析法」(41・132・57・H3・01(1979))に準ずるものとする。

農作物の採取および前処理法

1. 要 旨

農産物とは、ホーレン草、白菜などの葉菜類と米、麦等の穀類を言う。農作物の採取は、農家からの購入により行う。前処理は、葉菜については洗浄乾燥後灰化し、米麦についてはそのまま乾燥灰化する。

2. 前処理に要する器具

- 1) 天秤：最大秤量 10 kg，感量 1g 程度のものと最大秤量 3kg，感量 0.1g 程度のもの。
- 2) 包丁
- 3) 乾燥器
- 4) 電気炉：100℃～800℃まで温度調節できるもの。
- 5) 磁製皿：直径 30cm 位のもの
- 6) プラスチック製容器：灰化試料を入れる。直径 15cm，深さ 10cm 程度。
- 7) ジューサーミキサー

3. 安 全

- 1) 包丁の取り扱いには十分注意すること。
- 2) 電気炉の取り扱いには注意すること。
 - a) 周辺には可燃物を置かないこと。
 - b) 火傷を起こさぬ様に皮手袋を使用すること。
 - c) 扉の開閉は重量物であるので注意のこと。

4. 前処理作業手順

- 1) 採取日時，採取場所，種類名等を明記して写真をとっておく（カラー写真が望ましい）。
- 2) 洗浄：葉菜類は流水で洗浄する。米麦は洗浄しない。
- 3) 部分け：葉菜類については根部を除去する。
- 4) 生重量の測定：（試料を磁製皿に入れ）1グラム単位まで秤量する。
- 5) 乾燥：乾燥器中で完全に乾燥するまで行なう。110℃で約 48 時間行う。
- 6) 乾重量の測定：1グラム単位まで秤量する。
- 7) 灰化：磁製皿に入った乾燥試料を電気炉中で灰化する。灰化条件は通常 450℃，48 時間で行なう。この条件で灰化が完全でない場合は更に灰化を続行し，完全な灰にする。
- 8) 灰分量の測定：0.1グラム単位まで秤量する。

- 9) ラベリング：あらかじめ定めた容器に灰化試料を入れ，試料番号，採取年月日，採取点等を明記したラベルを容器の側面にはりつける。
- 10) 試料の保存：保存試料は定められた保存棚に収納する。

農作物中の全 β 放射能測定法

1. 要旨

本法は、ベータ線をエネルギー区分なしに測定して塩化カリウム中の自然放射能との比較により試料中の放射能濃度を [pCi/g] 単位で求める方法である。

2. 機器及び試薬

- 1) 塩化カリウム
- 2) エチルアルコール
- 3) ステンレス製測定皿 (直径 50 mm ϕ)
- 4) 赤外線ランプ
- 5) 天秤: mg 位まで秤れるもの
- 6) GM型計数装置 (端窓型, 50 mm ϕ)

3. 試料調整

操 作	備 考
1) 灰化物試料を化学天秤で 500 ミリグラムを測定皿に秤り取る。 2) エチルアルコールを加えて懸濁し灰化物を測定皿に均一にならす。 3) 赤外線ランプ下約 15cm の距離で乾燥する。 4) 全 β 放射能測定用試料とする。	1) mg のオーダーまで秤る。

4. 比較試料

操 作	備 考
1) 塩化カリウムは乳鉢等を用いて粉碎し、常にデシケーター内に保存しておく。 2) 試料と同重量 (500 ミリグラム) の塩化カリウムを化学天秤で正確にはかり、前記試料皿にとる。 3) エチルアルコールで懸濁し、赤外線ランプ下で乾燥する。	2) mg のオーダーまで秤る。 3) 距離は約 15cm がよい。

5. 測定

1) 比較試料を 20 分間 (t_K) 測定し、計数值 (n_K) を記録する。 2) 空の測定皿を入れ、30 分間 (t_{B_1}) 自然計数 (N_{B_1}) を測定し、記録する。 3) 試料を入れ、60 分間 (t_S) 測定し、計数值 (N_S) を記録する。 4) 空の測定皿を入れ、2) と同じく測定し、自然計数を合計する。	1) 計数装置の動作が正常か否かも確認される。 4) 測定時間 t_{B_2} 、計数值 N_{B_2} とする。 $N_B = N_{B_1} + N_{B_2}$, $t_B = t_{B_1} + t_{B_2}$
--	---

6. 計算

次式により放射能濃度を計算する。

$$N \pm \Delta N = N_K \frac{n \pm \Delta n}{n_K \pm \Delta n_K} = N_K \frac{n}{n_K} \pm N_K \frac{n}{n_K} \left[\left(\frac{\Delta n}{n} \right)^2 + \left(\frac{\Delta n_K}{n_K} \right)^2 \right]^{1/2}$$

ここで $N_K = 0.9 \times W$ (W は KCl mg 数) : KCl の壊変率 (dpm)

$$n \pm \Delta n = \left(\frac{N_S}{t_S} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \left[\frac{N_S}{t_S^2} + \frac{N_B}{t_B^2} \right]^{1/2} : \text{試料の計数率 (cpm)}$$

$$n_K \pm \Delta n_K = \left(\frac{N_K}{t_K} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \left[\frac{N_K}{t_K^2} + \frac{N_B}{t_B^2} \right]^{1/2} : \text{KCl の計数率 (cpm)}$$

$N \geq 3 \Delta N$ の場合有意とし、全 β 放射能を算出する。

$N < 3 \Delta N$ の場合は検出限界以下とする。

$$\text{全 } \beta \text{ 放射能 (pCi/g-生)} = N \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{W} \times G$$

ここで W : 測定した灰の重量(g)

G : 灰分率 (全灰重量 ÷ 採取生重量)

農作物灰中の⁹⁰Sr分析法

本報は「海産生物灰および漁網灰中の⁹⁰Sr分析法」(41-232-51-SR90-01(1979))に準ずるものとする。

農作物中の¹³⁷Cs分析法

本法は「Ge(Li)検出器を用いたγ線スペクトロメトリ」(40-221-55-GELI-01(1979))によるものとする。

農作物灰中の^{239,240}Pu分析法

1. 要 旨

灰試料を硝酸、過酸化水素で湿式灰化後、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。

2. 適用範囲および精度

本法はプルトニウムの量が0.05pCi/20g以上の灰試料に適用する。この場合、試料20gを用い、15時間計測したときの誤差は約30%である。

3. 試薬、器具

試 薬

- 1) ²³⁶Pu 溶液：10 dpm/ml (正確に壊変率を求めておく。)
- 2) 硝酸，(3+2)，(1+1)
- 3) 塩酸(7+3)
- 4) 硫酸(1+19)
- 5) 過塩素酸
- 6) アンモニア水(1+1)
- 7) 過酸化水素水
- 8) オクチルアルコール
- 9) 溶離液(イまたはロ)
 - イ) ヨウ化水素酸 — 塩酸混合溶液(HI：0.1M, HCl：8M)ヨウ化水素酸(57%)13.6mlと塩酸708mlを混合し水で正確に1lとする。
 - ロ) フッ化水素酸 — 硝酸混合溶液(HF：0.01M, HNO₃：0.4M)フッ化水素酸(46%)0.5mlと硝酸60mlを混合し水で1333mlにする。
- 10) 陰イオン交換樹脂；(イ)ダイヤイオンSA#100(100~200mesh)または(ロ)Dowex 1×8(100~200mesh)を次のようにコンデショニング(Conditioning)する。
 1. 樹脂500mlを3lのビーカーに入れ、2lの水を加えよく攪拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄をデカンテーションにより除く。この操作を3回繰返す。
 2. 水酸化ナトリウム溶液(120g NaOH/l)を1l加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 3. 1lの水を加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 4. 塩酸(1+1)2lを加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。

5. 1.の要領で樹脂を水洗する。
6. 水に浸したまま保存する。
7. 使用直前に樹脂 10mℓを図1のカラムにつめ、水 10CV, 硝酸(3+2) 10CVを流す。

器 具

- 1) イオン交換用カラム(図1)
- 2) 電着セル(図2)
- 3) 電着板; 厚さ 1mm, 直径 24mm のステンレス(SUS-32)製
- 4) 電着装置
- 5) シリコン半導体検出器(有効面積 450mm²)
- 6) 検出器用真空容器
- 7) 波高分析器

4. 安 全

フッ化水素酸, 塩酸, 硝酸, 過酸化水素水, あるいはアンモニア水などの皮ふ, 眼への飛散, または濃厚ガスの吸入などのよう注意する。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料(灰) 20gを正確にコニカルビーカー(1ℓ)に採る。 ²³⁶ Pu 標準溶液を正確に 0.1mℓ加える。	1) ²³⁶ Pu 溶液は 0.1mℓのマイクロピペットか 0.1mℓのエッペンドルフピペットで加えること。
2) HNO ₃ (1+1) 50mℓを加え蒸発乾固する。	2) 泡が多量に出る場合はオクチルアルコールを滴加する。
3) H ₂ O ₂ 50mℓを加え蒸発乾固する。	3) 試料の色が白色にならない場合には繰返す。
4) HNO ₃ (3+2) 200mℓを加え加温溶解する。	4) 時計皿で蓋をして溶解する。
5) 冷却後, ろ紙(5A)でろ過しビーカー(300mℓ)に受ける。	
6) 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 2.0mℓ/min 以下で通す。 HNO ₃ (3+2) 30mℓづつ 3回, HCl(5+1) 50mℓづつ 4回順次カラムを洗浄する。	
7) 溶離液 40mℓを通しプルトニウムを溶離する。 流出液はビーカー(50mℓ)に受け蒸発乾固する。 HClO ₄ 1mℓを加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	7) 精密な分析を行う場合溶離液イ)を用い石英ビーカーに受ける。

操 作	備 考
<p>8) H_2SO_4 (1+19) 10mℓ 加え加温溶解する。 冷却後メチルレッド指示薬(溶液)を1滴、滴加する。</p> <p>9) メチルレッドの赤色が黄色に変色するまでよく攪拌しながらアンモニア水(1+1)を滴加する。</p> <p>10) よく攪拌しながら溶液が赤色に変色するまでH_2SO_4 (1+19)を滴加する。赤色を呈したのちさらに3滴過剰に滴加する。</p> <p>11) 電着板をセットした電着用セルに試料液を移す。ビーカーを水で洗い、洗液も加える。</p> <p>12) 白金電極の先が電着液につかるようにし、電着装置にセットする。DC 1Aを2時間通電する。</p> <p>13) 2滴のアンモニア水(1+1)を滴加し、さらに1分間通電する。</p> <p>14) 装置からセルを外し、電解液を捨てる。セルの内側をよく水洗したのち、電着板を取り出す。</p> <p>15) 電着板を水でよく洗い乾燥後、電熱器上で5分間電着板を赤熱する。</p> <p>16) あらかじめ調整してある波高分析器と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15時間以上行なう。</p> <p>17) 標準プルトニウム線源と同じチャンネル範囲の計数(N_s)を読みとり計算する。データの読み出しは、組込のプリンタで行う。</p> <p>18) 次式に従ってプルトニウムを定量する。</p>	<p>10) この操作で溶液のpHが2.0となる。</p> <p>11) 電着セルを図2に示す。</p> <p>16) 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。</p>

6. 計 算

$${}^{239,240}Pu \text{ (pCi/g・灰) } A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22} \cdot \frac{1}{W}$$

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

$$Y = \frac{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}}{\frac{f}{100} \cdot K} \cdot 100$$

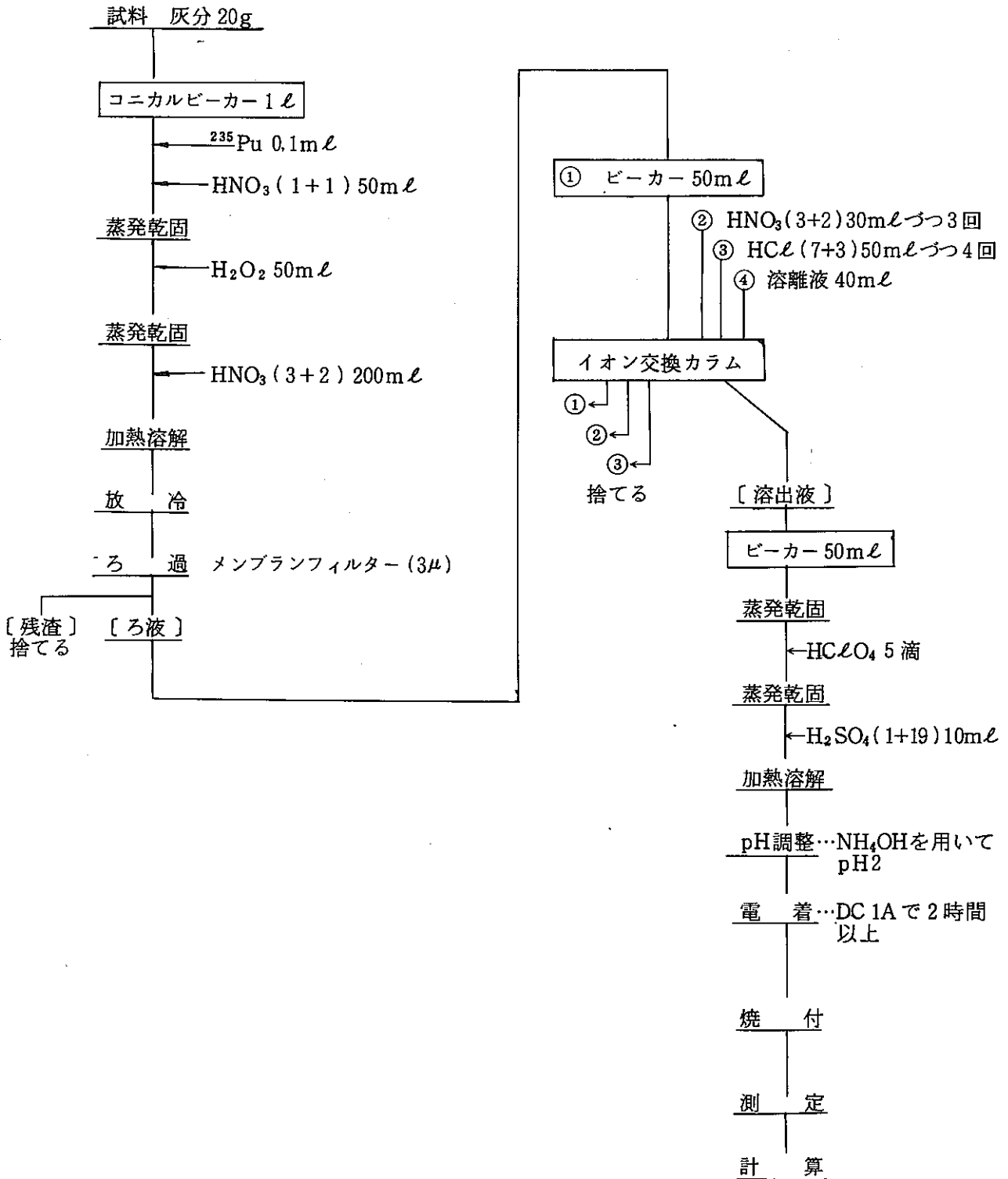
ここで

- A : Pu-239, 240 放射能濃度 (pCi/g・灰)
 σ_A : Pu-239, 240 放射能濃度の誤差 (pCi/g・灰)
K : スパイクした Pu-236 量 (dpm)
 σ_k : スパイクした Pu-236 量の誤差 (dpm)
t : 試料測定時間 (分)
 t_b : B-G 測定時間 (分)
 S_1 : 試料測定における Pu-239, 240 チャンネル計数値 (counts)
 S_2 : 試料測定における Pu-236 チャンネル計数値 (counts)
 B_1 : B-G 測定における Pu-239, 240 チャンネル計数値 (counts)
 B_2 : B-G 測定における Pu-236 チャンネル計数値 (counts)
Y : 回収率 (%)
f : 計数効率 (%)
W : 試料量 (g)

7. 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**(3), 449 (1971)
- (3) 長沢, 坏; 原燃公社東海事業所資料, Na 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)
- (4) 阪上正信, 今井利夫; 第15回日本放射線影響学会 (1972, 1A-21)
- (5) B. Sansoni et al., Z. Anal. Chem. **243** (1968)
- (6) 大峰守, 野村保, 木下睦, 村野徹第9回日本保健物理協議会 (1974, P. 27)

8. 工程図



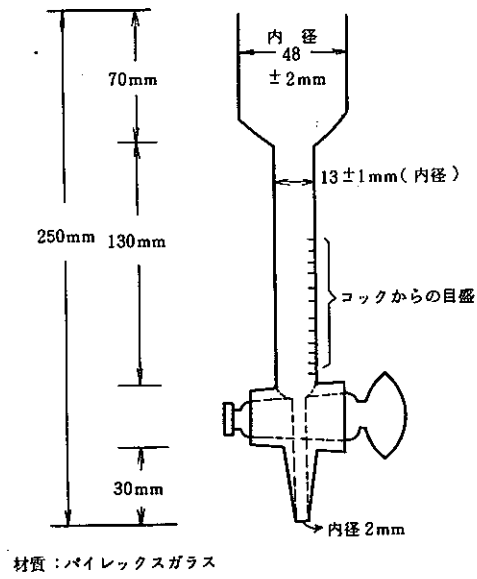


図1 イオン交換カラム

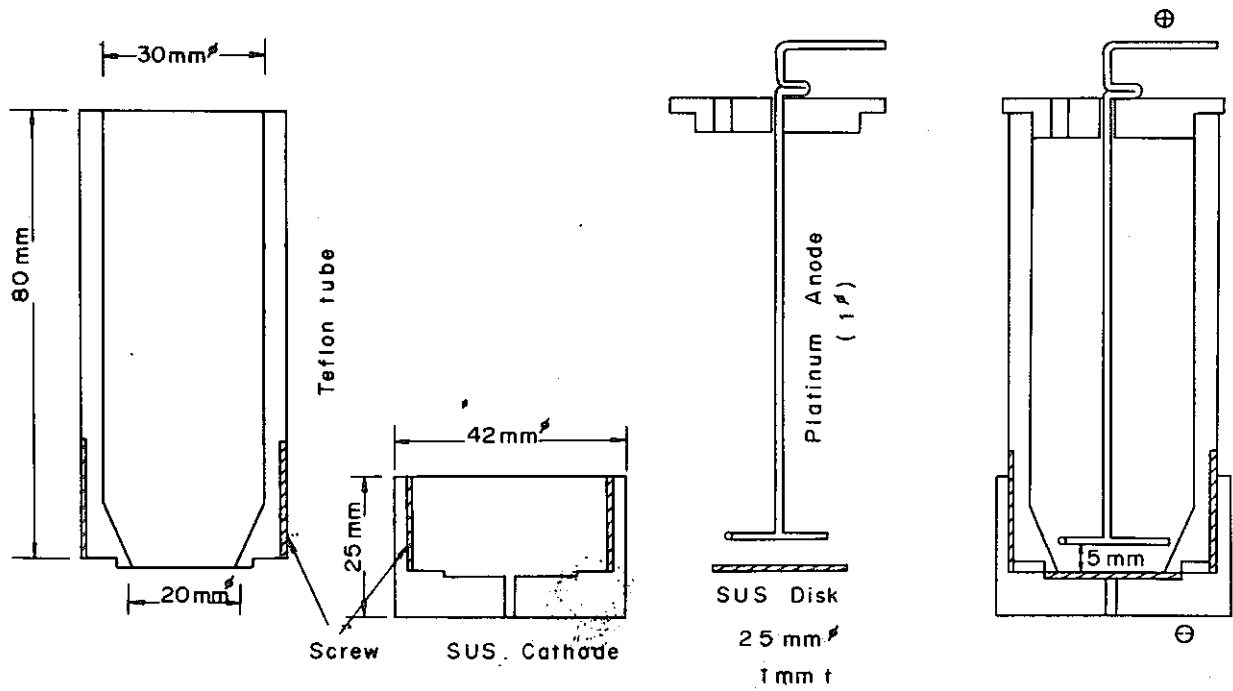


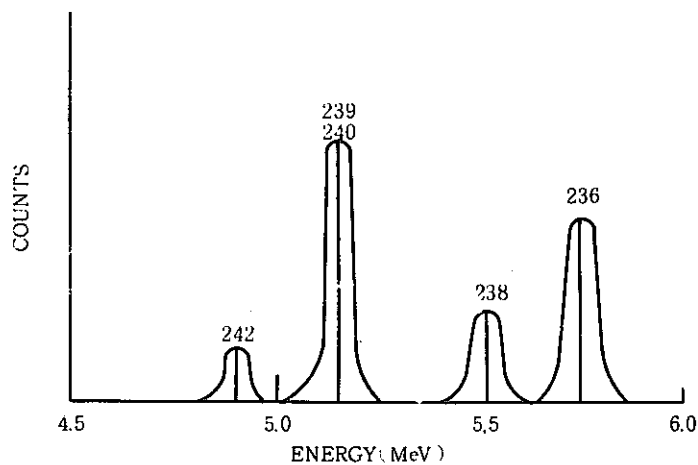
図2 電着セル

付 録

プルトニウム同位体の核データ

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 , ^{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下図のようになる。



プルトニウム α 線スペクトル

核データ

核 種	α 線エネルギー (MeV)	放出率(%)	半減期(年)
Pu-236	5.77	69	2.85
	5.72	31	
Pu-238	5.50	72	86.4
	5.46	28	
Pu-239	5.16	73	2.44×10^4
	5.15	15	
Pu-240	5.17	76	6537
	5.12	24	
Pu-242	4.90	76	3.9×10^5
	4.86	24	

農作物中の¹³¹I分析法

本法は「Ge (Li) 検出器による γ 線スペクトロメトリ」(40・221・55・GELI・01 (1979)) によるものとする。

牛乳の採取および前処理法

1. 要 旨

牛乳の採取は牧場から直接購入する方法による。原乳を熱風乾燥器中で乾燥したのち電気炉で灰化する。

2. 採取および前処理に要する器具

- 1) 10ℓポリビン
- 2) 熱風乾燥器
- 3) 磁製皿
- 4) 上皿直示天びん
- 5) 電気炉：100℃～800℃で温度調節できるもの。

3. 購入量

1点につき10ℓ

4. 採取場所

牧場より直接購入し、その搾乳日を確認する。

5. 作業手順

- 1) 牛乳を購入したならば、その日のうちに、2ℓまたは3ℓをアスペクトロメトリー用マリネリ容器に入れる。購入時に、ポリビンに、採取年月日、採取場所を明記する。
- 2) 残った牛乳を磁製皿に入れ、上皿直示天びんにより秤量する。前もって、磁製皿重量を秤量する。牛乳は重量(g)で表わす。
- 3) 牛乳の入った磁製皿を熱風乾燥器に入れ、十分に乾燥する。
温度 110℃ (約 48 時間)
牛乳が脂肪分だけになり黒くなったら、電気炉で灰化する。灰化条件は通常 450℃、48 時間で行ない、灰化が完全でない場合は更に灰化を続行し、完全な灰にする。
- 4) 灰化された試料を 0.1 グラム単位まで秤量し、灰分率(%)を求める。

牛乳中の全 β 放射能測定法

本法は牛乳を「牛乳の前処理法」(41-171-01 (1975))に従って灰試料としたものに適用され、「農作物中の全ベータ放射能測定法」(41-162-58-BETA-01 (1979))に準ずるものとする。

牛乳中の⁹⁰Sr分析法

本法は「牛乳の前処理法」(41-171-...-01 (1979))により灰化した試料について適用され、「海産生物灰および漁網灰中の⁹⁰Sr分析法」(41-232-51-SR90-01 (1979))に準ずるものとする。

牛乳中の¹³¹I分析法

本法は「Ge (Li) 検出器によるγ線スペクトロメトリ」(40-221-55-GELI-01 (1979))によるものとする。

表土の採取および前処理法

1. 要 旨

所定の大きさの金杵を埋め込んで採取する。

2. 採取に要する器具

- 1) 移植ごて
- 2) 金杵, 153mm (縦) × 49mm (横) × 2mm (厚), ステンレス製
- 3) ビニール袋, 295mm × 220mm

3. 前処理に要する器具

- 1) 天秤 最大秤量 10 kg, 感量 1 g 程度のもの
- 2) 乾燥器
- 3) 磁製皿
- 4) ふるい: 2mm のもの
- 5) 試料容器

4. 採取量

1点につき, 1~2 kg を採取する。

5. 採取場所

- 1) 未耕地土壌の場合は, 周囲に障害物のなく常時土面が露出しており, 侵食, 崩壊, 人為的攪乱および植生などの影響が少ない, 平坦な場所を選ぶ。
- 2) 農耕地の場合は, 土地利用形態, 作物の種類, および, 栽培, 施肥, 灌漑などの諸条件を考慮して圃場を選び, その地域あるいは圃場を代表する性質を備えた土壌を採取することが望ましい。

6. 作業手順

- 1) 金杵をうち込み, 掘り起こし,
ビニール袋にぬき, 封入する。

(図1)

- 2) ビニール袋に日付け, 採取場所
を明記する。

- 3) 磁製皿に入れ, 湿重量を1グラ

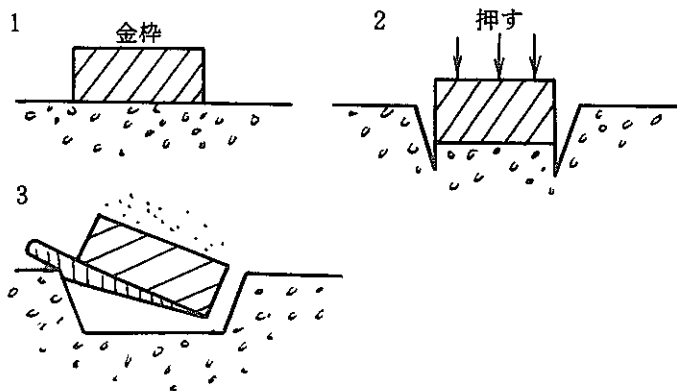


図1 金杵を使用して土壌を採取する方法

μ単位まで測定する。

- 4) 熱風乾燥器で完全に乾燥後重量を測定する。土壤専用乾燥器 (80~90℃) で4日位行う。
- 5) 乾重量を測定する。
- 6) 2mmのふるいでふるい分け、2mm以下を分析用試料とする。

1
2
1
3

表土中の全 β 放射能測定法

1. 要 旨

本法は、ベータ線をエネルギー区分なしに測定して塩化カリウム中の自然放射能との比較により、試料中の放射能濃度を〔pCi/g〕単位で求める方法である。

2. 機器及び試薬

- 1) 塩化カリウム
- 2) エチルアルコール
- 3) ステンレス製測定皿 (2" ϕ)
- 4) 赤外線ランプ
- 5) 天秤：0.1mg 位まで秤れるもの
- 6) G.M型計数装置 (端窓型 50mm ϕ 用)

3. 測定用試料調製

操 作	備 考
1) 灰化物試料を天秤で測定皿に秤り取る。 2) エチルアルコールを加えて懸濁し灰化物を試料皿に均一にならす。 3) 赤外線ランプ下約 15cm の距離で乾燥する。 4) 全 β 放射能測定用試料とする。	1) 0.1g のオーダーまではかる。

4. 比較試料

操 作	備 考
1) 塩化カリウムは乳鉢等を用いて粉碎し、常にデシケーター内に保存しておく。 2) 試料と同重量の塩化カリウムを天秤で正確にはかり、試料皿にとる。 3) エチルアルコールで懸濁し、赤外線ランプ下で乾燥する。	2) 0.1g のオーダーまで秤る。 3) 距離は約 15cm がよい。

5. 測定

操 作	備 考
1) 比較試料を 20 分間 (t_K) 測定し, 計数值 (n_K) を記録する。	1) 計数装置の動作が正常か否かも確認される。
2) 空の測定皿を入れ, 30 分間 (t_{B_1}) 自然計数 (N_{B_1}) を測定し, 記録する。	
3) 試料を入れ, 60 分間 (t_S) 測定し, 計数值 (N_S) を記録する。	4) 測定時間 t_{B_2} , 計数值 N_{B_2} とする。 $N_B = N_{B_1} + N_{B_2}$ $t_B = t_{B_1} + t_{B_2}$
4) 空の測定皿を入れ, 2) と同じく測定し, 自然計数を合計する。	

6. 計算

次式により放射能濃度を計算する。

$$N \pm \Delta N = N_K \frac{n \pm \Delta n}{n_K \pm \Delta n_K} = N_K \frac{n}{n_K} \pm N_K \frac{n}{n_K} \left[\left(\frac{\Delta n}{n} \right)^2 + \left(\frac{\Delta n_K}{n_K} \right)^2 \right]^{1/2}$$

ここで

$$N_K = 0.9 \times W \quad (W \text{ は KCl mg 数}) \therefore \text{KCl の壊変率 (dpm)}$$

$$n \pm \Delta n = \left(\frac{N_S}{t_S} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \left[\frac{N_S}{t_S^2} + \frac{N_B}{t_B^2} \right]^{1/2} \quad ; \text{試料の計数率 (dpm)}$$

$$n_K \pm \Delta n_K = \left(\frac{N_K}{t_K} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \left[\frac{N_K}{t_K^2} + \frac{N_B}{t_B^2} \right]^{1/2} \quad ; \text{KCl の計数率 (cpm)}$$

$N \geq 3 \Delta N$ の場合有意とし, 全 β 放射能を算出する。

$N < 3 \Delta N$ の場合は検出限界以下と表示する。

$$\text{全 } \beta \text{ 放射能 (pCi/g} \cdot \text{乾土)} = N \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{W}$$

ここで, W ; 測定した試料の重量(g)

または

$$\text{全 } \beta \text{ 放射能 (mCi/km}^2\text{)} = N \times \frac{1}{2.22} \times \frac{W'}{W} \times \frac{10}{S}$$

ここで W' ; 採取乾土全量 (g)

S ; 採取面積 (cm^2)

表土中の⁹⁰Sr分析法

本法は「海底土中の⁹⁰Sr分析法」(41・222・51・SR90・01(1979))に準ずるものとする。

表土中の¹³⁷Cs分析法

本法は「Ge(Li)検出器を用いたγ線スペクトロメトリ」(40・221・55・GELI・01(1979))によるものとする。

表土中の^{238,239}Pu分析法

本法は、“海底土、海岸砂および土壌中の^{238,239}Puの分析法” (41-222-54-PU-01 (1979)) に準ずるものとする。

河川水の採取法

1. 要旨

河岸から長柄のついたひしゃくにより表面水を採取する。 ^3H を除く放射能測定用試料水には、核種が試料容器の器壁に吸着しないよう、硝酸を加える。大河川の場合は、船上または橋上より採取する。

2. 採取に要する器具

- 1) サンプリング用ひしゃく
- 2) ポリびん：10ℓおよび100ml
- 3) ポリエチレン製ロート
- 4) 硝酸
- 5) 温度計：最大目盛 50℃

3. 採取量

10ℓ, 100ml

4. 採取場所

河岸より採取する。

5. 作業手順

- 1) 河岸から、サンプリング用ひしゃくとロートを用いて表面水を採取し10ℓポリびんと100mlポリびんに入れる。温度計により水温を測定し記録する。
- 2) ポリびんに、採取年月日、採取場所を明記する。
- 3) 10ℓポリびんに硝酸20mlを入れ、100mlポリびんには入れない。10ℓポリびんは全 β 放射能および核種分析用試料、100mlポリびんは ^3H 測定用試料として用いる。

6. 安全

採取のさい、河岸より足をすべらし河に転落しないよう十分注意すること。

河川水中の全 β 放射能測定法

本法は「飲料水・原水中の全ベータ放射能測定法」(41-152-58-BETA-01 (1975)) に準ずるものとする。

河川水中の³Hの分析法

本法は「雨水中の³Hの分析法」(41-132-57-H3-01 (1979))に準ずるものとする。

河底土の採取および前処理法

1. 要 旨

長柄のついた採泥器を用い、河岸より採取する。

2. 採取に要する器具

- 1) 採泥器 (図1)
- 2) 移植ごて
- 3) ビニール袋 295mm×220mm 2枚

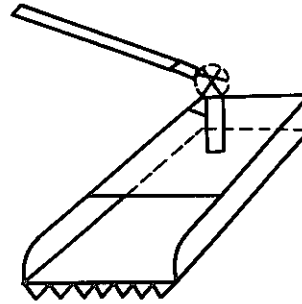


図1 採泥器

3. 前処理に要する器具

- 1) 天秤 最大秤量10kg, 感量1g程度のもの
- 2) 乾燥器
- 3) 磁製皿
- 4) ふるい: 2mmのもの
- 5) 試料容器

4. 採取量

1回1点につき1~2kg

5. 採取場所

河川の岸より、採取する。大河川の場合は別に考慮する。

6. 安 全

足をすべらす等により川に転落しないよう十分注意する。

7. 作業手順

- 1) 河川の岸より、採泥器を用いて、河底をさらう。
- 2) 水を切ってから移植ごてで、採泥器から、泥をビニール袋2袋に入れて密封し、採取場所、日付を明記する。
- 3) 試料を磁製皿に入れ、湿重量を測定する。
- 4) 試料を磁製皿ごと、乾燥器中で乾燥する。土壤専用の乾燥器(80℃~90℃)で4日位行なう。
- 5) 乾重量を測定し、2mmのフルイで分け、2mm以下を分析用試料とする。

海底土中の全 β 放射能測定法

本法は「表土中の全ベータ放射能測定法」(41-182-58-BETA-01 (1979))に準ずるものとする。

海洋環境

海水および海岸水の採取法

1. 要 旨

海水試料には沖合で採取する沖合海水と海岸で採取する海岸水がある。沖合海水はモニタリング船から採取し、海岸水は波打際で採取する。

2. 採取に要する器具、薬品

- 1) 水中ポンプ：海水を多量に採取する時に使用する。
- 2) ポリタンク：20ℓ容量
- 3) バケツ：ポリエチレン製または木製
- 4) 水温計
- 5) ガーゼ：海岸水採取に使用
- 6) 硝酸

3. 採取量

全 β 放射能測定用および γ スペクトロメトリ用に10ℓ、Sr、Csの化学分析用に各々10ℓ、RuおよびCeの化学分析用に各々20ℓ、Zr-Nbの化学分析用は40ℓ採取する。Puの化学分析用として、管理分析のためには20ℓ、フォールアウト・レベルの把握には200ℓ採取する。

4. 安 全

船上作業の際には、甲板上の機械で損傷したり、海中に落下しないように十分注意して行なうこと。海岸水採取では波にさらわれないように注意すること。硝酸使用の際には、手等人体に触れないように注意して使用すること。

5. 作業手順

- 1) 六分儀またはレーダーで採取点の位置ぎめを行なう（沖合海水）。
- 2) 採取器、試料ビンを採取すべき海水で洗浄する。
- 3) 採水器を用いて、試料ビンに海水を採取する。
- 4) 海水を採取したら、あらかじめ用意しておいた硝酸を海水20ℓにつき100mlを入れてよく振りまぜる。
- 5) 試料ビンには、あらかじめガムテープを張っておき、採取年・月・日、採取点番号、採水時水温を記入する。
- 6) 海水採取時には必ず水温を測定すること。
- 7) 海岸水採取の際には、砂、ゴミ等が入り込まないようにガーゼ等でろ過しながら採水すること。

海水中の全 β 放射能濃度測定法

1. 要 旨

本法には鉄バリウム共沈法と硫化コバルト共沈法とがある。

鉄バリウム共沈法は核分裂生成物を効率的に共沈できる。また、硫化コバルト共沈法は海水にコバルトを担体として加え塩基性で硫化コバルトを共沈させる方法で、 ^{59}Fe 、 ^{60}Co 、 ^{65}Zn 、 ^{106}Ru などを有効に共沈できる。

試料からの β 線をエネルギー区分なしに測定し、標準線源（ウラン）の放射能との比較により試料中の放射能を〔pCi/ℓ〕単位で示す方法である。

2. 適用範囲および精度

一般海水に適用する。供試量を1ℓ、測定器のバックグラウンドを2cpm、計測時間を60分としたとき、誤差約30%で、2pCi/ℓまで測定可能である。

3. 試薬および装置

- 1) 塩化アンモニウム (NH_4Cl)
- 2) 鉄担体溶液：鉄アンモニウム明ばん ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 86.3gを水にとかし1ℓにする。
Fe 10mg/mℓ
- 3) バリウム担体溶液：塩化バリウム ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 17.8gを水にとかし1ℓにする。Ba 10mg/mℓ
- 4) アンモニア水 (1+1)
- 5) 塩 酸 (1+1)
- 6) 塩化アンモニウム溶液 (2%)：塩化アンモニウム 20gを水1ℓに溶かす。
- 7) 塩 酸 (1+3)
- 8) コバルト担体溶液 (10mg/mℓ)：塩化コバルト ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 4.04gを水に溶かして塩酸1mℓを加え100mℓにうすめる。
- 9) チオアセトアミド溶液 (4g/100mℓ)
- 10) 吸引ろ過器 図1を参照
- 11) 低バックグラウンド β 線測定装置

4. 分析操作

操 作	備 考
<p>イ) 鉄・バリウム共沈法</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 海水試料 3 ℓ をビーカー (5 ℓ) に入れ、担体として鉄担体溶液 1 mℓ (10 mg) およびバリウム担体溶液 1 mℓ (10 mg) を攪拌しながら加える。 2) 塩酸を少量加え微酸性として、塩化アンモニウムを加え 80℃ に加熱する。 3) アンモニア水を水酸化鉄沈殿が出始めるまで加える。少量のアンモニア水を過剰に加え、数分間加熱煮沸したのち室温に放冷する。 4) 沈殿を底にしずめさせたのち図 1 に示すろ器を用いて上澄液から徐々にろ過する。 5) ビーカーの内壁を 2% 塩化アンモニウム溶液に少量のアンモニア水を加えた熱水溶液で洗い出す。 6) ビーカー、ロートに附着した沈殿を十分に洗浄し、ろ紙上に移して最後に少量のエチルアルコールでロートを洗浄する。 7) ろ紙を放射能測定皿に移して、赤外線ランプの下で乾燥する。これを GM 計数装置で測定する。 	<ol style="list-style-type: none"> 2) 塩化アンモニウムは 1 ℓ につき 2 g 加える。 4) ろ紙は JIS 5 B ろ紙を用いる。あらかじめ直径 24 mm に切っておく。 7) 沈殿に亀裂を生じないようにする。
<p>ロ) 硫化コバルト共沈法</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 1 ℓ の海水を採取後、直ちに直径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過する。ポリエチレン瓶に移して塩酸 1 mℓ を加える。 2) 試料をビーカーに移し、ポリエチレン瓶を 80 mℓ の塩酸 (1+3) で洗う。洗液は試料に合せる。 3) 海水 1 ℓ にコバルト担体溶液 1 mℓ を加え煮沸する。 4) アンモニア水 (1+1) を加えて溶液の pH は 9.7 に調整する。チオアセトアミド溶液 30 mℓ を加えよく攪拌する。90~95℃ で 2 時間加熱する。 5) 沈殿を直径 25 mm、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターで吸引ろ過する。沈殿をアンモニア水 (1+14) 1 滴含む 10 mℓ の水で洗う。 6) 沈殿をフィルターごと測定用試料皿に移し、赤外線ランプの下で乾燥する。 7) これを GM 計数装置を用いて測定する。 	<ol style="list-style-type: none"> 6) 沈殿に亀裂を生じないようにする。

5. 測定

操 作	備 考
1) GM計数装置は電源を入れてから30分以上ウォームアップする。	
2) 空の測定皿を入れて30分間自然計数を測る。	2) 計数値 N_{b_1} とする。
3) 比較線源(ウラン, 740 dpm)を20分間測る。	3) 計数値 N_u , 線源の壊変率をA dpm とする。
5) 乾燥した試料を入れ60分間測定する。	4) 計数値 N_s とする。
6) 2)と同様に自然計数を測る。	5) 計数値 N_{b_2} とする。

6. 計算

次式によって、真の計数率および標準偏差を求める。

$$n \pm \Delta n = \left(\frac{N_s}{60} - \frac{N_{b_1} + N_{b_2}}{60} \right) \pm \frac{(N_s + N_{b_1} + N_{b_2})^{\frac{1}{2}}}{60}$$

比較線源の計数率 ($n_u \pm \Delta n_u$) は

$$n_u \pm \Delta n_u = \left(\frac{N_u}{20} - \frac{N_{b_1} + N_{b_2}}{60} \right) \pm \left(\frac{N_u}{20^2} + \frac{N_{b_1} + N_{b_2}}{60^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

したがって試料の放射能 ($N \pm \Delta N$) は比較線源の壊変率をAとすれば

$$N \pm \Delta N = A \times \frac{n \pm \Delta n}{n_u \pm \Delta n_u} = A \frac{n}{n_u} \pm A \frac{n}{n_u} \left[\left(\frac{\Delta n}{n} \right)^2 + \left(\frac{\Delta n_u}{n_u} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{dpm})$$

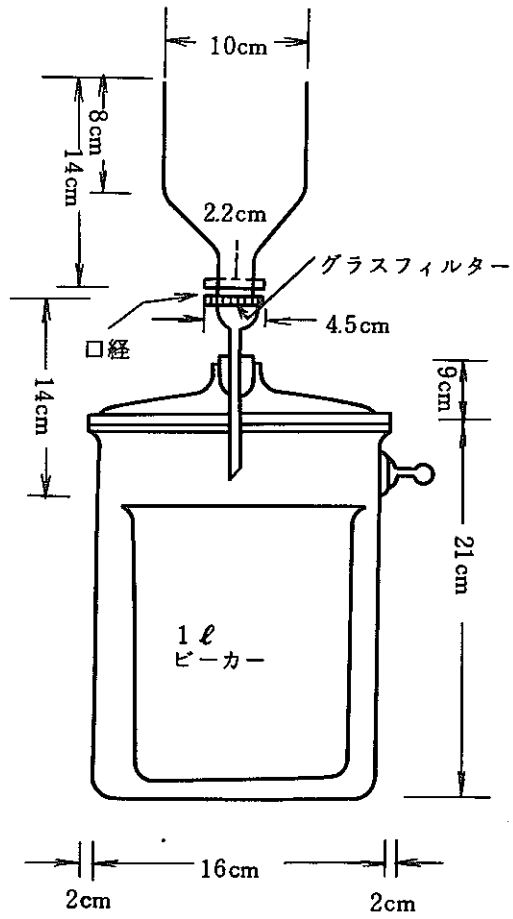
この場合 $N \geq 3 \Delta N$ のとき 測定結果を有意とし全 β 放射能を求める。 $N < 3 \Delta N$ の場合は "検出されず" とする。

$$\text{全 } \beta \text{ 放射能} = \frac{N}{2.22} \times \frac{1}{W} \quad (\text{pCi}/\ell)$$

W; 試料水の量 (ℓ)

7. 文献

"全ベータ放射能測定法" 科学技術庁



縮尺 1/4

図1ろ過器

海水中の³H分析法

本報は「雨水中の³H分析法」41・132・57・H3・01 (1979) に準ずるものとする。

海水中の⁹⁰Srの分析法

1 要旨

海水試料を5~10ℓを採取し、シュウ酸塩として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、炭酸塩として精製し、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Fe^{3+} 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をミキシングして、 $(C_2O_4)_3Y_2 \cdot 9H_2O$ 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 適用範囲および精度

本法は海水に0.1 pCi/ℓ以上の⁹⁰Srを含有するものに適用できる。

3 試薬および装置

試薬

- 1) Sr担体溶液(0.1 g Sr/mℓ) : 硝酸ストロンチウム $Sr(NO_3)_2$ 121gを水に溶解して500 mℓにする。
- 2) Ba担体溶液(10 mg Ba/mℓ) : 結晶塩化バリウム $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 17.8gをHCl(1+11)に溶解して1ℓにする。
- 3) Y担体溶液(10 mg Y/mℓ) : 塩化イットリウム $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 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(10 mg La/mℓ) : 塩化ランタン $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ 5.35gを水で溶解して200 mℓにする。
- 5) Fe担体溶液(10 mg Fe/mℓ) : 結晶塩化第2鉄 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 12.1gを水で溶解して250 mℓにする。
- 6) アンモニア水
- 7) アンモニア水(1+100), (1+1)
- 8) 炭酸ナトリウム
- 9) 硝酸(1+1)
- 10) 塩酸
- 11) 塩酸(1+1), (1+11)
- 12) 6 M酢酸アンモニウム溶液 : 酢酸アンモニウム 116gを水で溶解して250 mℓにする。
- 13) 6 M酢酸溶液 : 氷酢酸(35+65)を作る。

- 14) 1%炭酸アンモニウム溶液
- 15) 0.6%酢酸アンモニウム溶液
- 16) 1.5 Mクロム酸カリウム : クロム酸カリウム 2.8 g を水に溶解して 250 ml にする。
- 17) 10%塩酸ヒドロキシルアミン溶液
- 18) シュウ酸

装 置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置
- 2) pHメータ
- 3) 原子吸光分析器
- 4) 電気炉 : 自動制御式 1000 °C 用
- 5) ハンディアスピレータ
- 6) ガラスフィルタ (25 G - 4)

4 安 全

濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

5 分析操作

操 作	備 考
1) 海水試料 (5 ~ 10 l) を採取する。 2) Sr担体(0.10g/ml) 10mlを加える。よくかくはんしたあと、シュウ酸 20 ~ 40 g を加え、アンモニア水を使用し、pH 4.0 ~ 4.2 に調整する。 3) 数時間加温熟成後数時間 ~ 1 夜放置する。 4) 沈殿をメンゴランフィルタでろ過しシュウ酸アンモニウム溶液 (0.1%) で 30 ml ずつ 3 回沈殿を洗浄しろ液および洗液はすてる。 5) 沈殿は磁製るつぼに入れ約 3 時間灰化する。 6) 灰試料を HNO ₃ (1 + 1) で溶解し、水 200 ml と Re 溶液を加え煮沸し炭酸ガスを完全に追い出す。 7) アンモニア水を加え中和し、加温熟成する。 8) この溶液を 5 A (11 cm φ) ろ紙でろ過し温アンモニア水 (1 + 100) で数回洗浄する。	3) ポットプレートおよび湯せん 4) ろ紙孔径 3 μm, 47 mm φ 5) 灰化 600 °C 7) pH 8.5 8) 温アンモニア水は完全に炭酸ガスを出したのち (1 + 100) アンモニア水とする。

操 作	備 考
9) ろ液を 100 ml 以下に濃縮し Ba 溶液 2 ml と 6 M 酢酸アンモニウム溶液 2 ml を加える。	
10) アンモニア水と 6 M 酢酸を用い pH 5.0 に調整する。	
11) この溶液を約 60°C まで加温して良く攪拌しながら 1.5 M クロム酸カリウム溶液を 2 ml 加え沈殿ができるまでガラス棒でビーカーの内壁をこすり、数時間放置する。	
12) 試料をメンブランフィルタ (3 μm, 47 mm φ) を使用し、0.6% 酢酸アンモニウム溶液 10 ml ずつ 3 回洗浄する。	
13) ろ液に水を加え 1000 ml にし、炭酸アンモニウム約 70 g を加えアンモニア水を用いて pH 8.5 に調整する。	
14) ホットプレート上で加温しながら熟成する。	
15) 数時間放置後ガラスフィルタ (25 G - 4) 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、沈殿を別のビーカーに HNO ₃ で溶かしこむ。	
16) 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。	16) この溶液が黄色の時は中和後 2 ~ 3 ml の塩酸ヒドロキシルアミン (10%) を加え、クロム酸を還元する。
17) 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ア水で中和し熟成後ろ紙 (5 C) でろ過し、アンモニア水 (1 + 100) で 20 ml ずつ 3 回洗浄し、沈殿をすてる。	17) pH = 9 ろ液が濁っている場合は溶液を HNO ₃ 酸性後 Fe 溶液のみを加えて 17) の操作をくり返す。
18) ろ液を砂浴上で加熱しアンモニアを追い出し、HNO ₃ 5 ml を加えメスフラスコ (250 ml) に移し標線に合せ 5 日 ~ 2 週間保存する。	18) メスフラスコより 50 μl を取り 100 ml に正しく希釈し原子吸光分析用の試料とする。
19) Y 担体溶液 1 ml を正しく加え再び炭酸ガスを追い出し、アンモニア水で中和して加温熟成する。	
20) 沈殿をろ紙 (5 A) でろ過しアンモニア水 (1 + 100) で十分に洗浄する。	20) この時刻を記録しておく。 ⁹⁰ Y の減衰の開始時刻である。
21) 沈殿を温 HCl (1 + 1) 5 ml で溶解し水を加え 70 ~ 100 ml にする。	
22) シュウ酸約 2 g を加えよく攪拌しながら加温熟成する。	22) pH 1.5 に調節する。
23) 沈殿をろ過棒でメンブランフィルタを用いろ過し水で 10 ml ずつ 3 回洗浄し、赤外線ランプで乾燥する。	23) あらかじめメンブランフィルタおよび試料皿を測っておく。(孔径 3 μm)

操 作	備 考
24) 試料を低バックグラウンド放射能測定装置で測定する。	24) バックグラウンドも測定する。 測定を終了時刻も記録する。
25) 試料皿および試料の重量を測りY担体の収率を求める。	
26) 操作 21) で分取した試料液を原子吸光装置により所定の条件で安定 Sr 量を求め、回収率を求める。	26) 原子吸光装置 (日立 508 型) の条件 波 長 : 4707 Å 光源電流 : 20 mA 燃料ガス : アセチレン 3.5ℓ/min. 空 気 15ℓ/min.
27) 6.計算に従って ⁹⁰ Sr量を求める。	

6 計 算

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

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 (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

安定 Sr の回収率は、原子吸光法により全回収 Sr 量、試料中安定 Sr 量および試料中 Ca 量を定量し、次式により算出する。

$$\text{全 Sr 回収率} = \frac{\text{全回収 Sr 量} \times \frac{58.84}{0.232 \times \text{試料中 Ca 量} + 58.84}}{\text{担体 Sr 量} + \text{試料中安定 Sr 量}}$$

原子吸光法で Sr 量を求める場合、Ca の影響があるのでこれを補正する。但し、試料中安定 Sr 量は添加した担体 Sr 量に比べ少ない（約 1/10 以下）のでこの補正は必要でない。Ca の多い試料では上の式で補正をする。この式で用いた係数は、各装置による異なるので注意を要す。

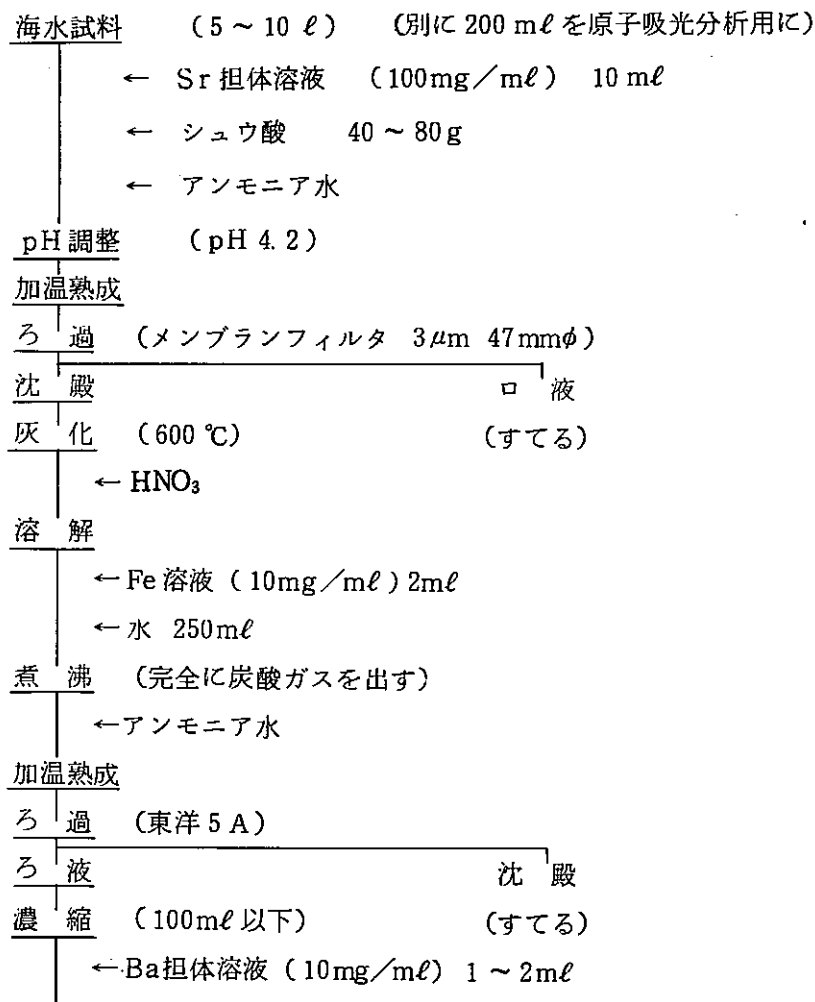
7 文献と解説

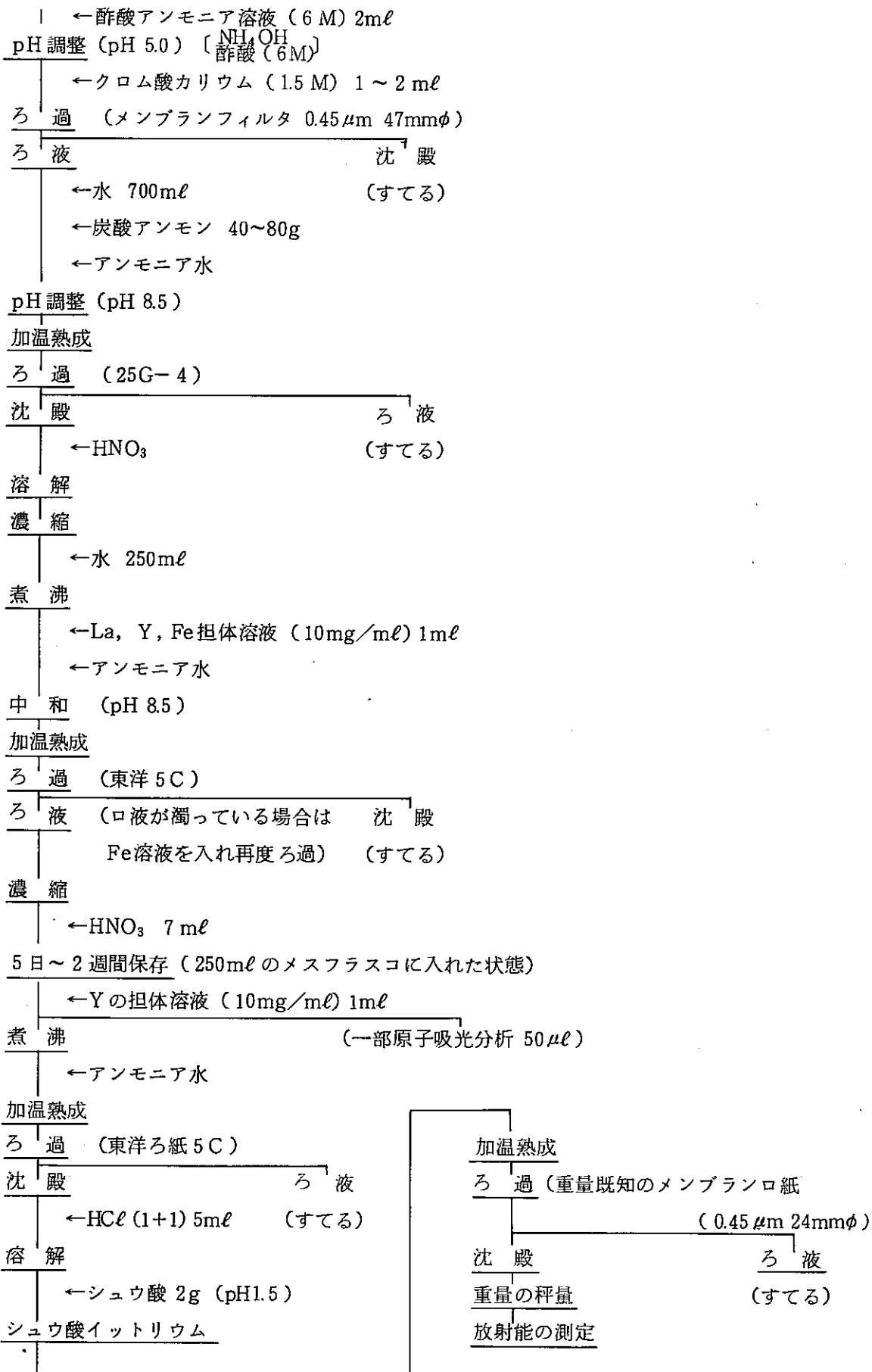
放射性ストロンチウム分析法科学技術庁 1963 年本法は ^{90}Y を ^{90}Sr からミルキングに測定するので ^{89}Sr の定量には用いられない。 ^{89}Sr の分析は次の文献に従うものとする。

HASL-300 "Procedures Manual" NYO-4700 (1972)

E-Sr-02-01~12

8 工程図





海水中の⁹⁵Zr 及び⁹⁵Nb の分析法

1 要 旨

本法は海水中の⁹⁵Zr 及び⁹⁵Nb を TBP-キシレン混液を用いた溶媒抽出法および陰イオン交換法により分離したのち、マンデル酸ジルコニウム及びタンニン酸ニオブ沈殿とし、900℃で灰化し、ZrO₂ 及びNb₂O₅ としてその放射能を低バックグランド放射能測定装置で測定、定量する方法である。

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⁹⁵Zr 及び⁹⁵Nb の量により、測定精度は下の表のように変化するので、必要な精度を得るためには試料使用量または測定時間を選択する必要がある。

表 放射能量と計測精度の関係

⁹⁵ Zr 及び ⁹⁵ Nb の全量	1 時間計測の精度
1 pCi	± 36 %
2 pCi	± 21 %
3 pCi	± 16 %
5 pCi	± 11 %
10 pCi	± 7.3 %

3 試薬および装置

試 薬

- 1) Zr 担体溶液 (20 mg/ml) ; 7.066 g の Zr OCl₂ · 8H₂O を正確に重量測定し、50 ml の (1 + 15) HCl に溶解し、水で正確に 100 ml にする。この溶液 1 ml は、ZrO₂ の形で 27.016 mg に相当する。
- 2) Nb 担体溶液 (10 mg/ml) ; 2.624 g の K₃Nb₆O₁₉ · 16H₂O を 200 ml の水に溶解する。ほとんど沸騰するまで加熱し、加熱と撈拌を続けながら、ゆっくり 15 ml の硝酸を加える。遠心分離管に移して遠心分離し、上澄みを捨て沈殿を熱 5%硝酸アンモニウム溶液 50 ml で 3 回洗浄する。洗液は捨てる。20 ml の飽和シュウ酸溶液を加えて撈拌しながら加熱し清澄な溶液を得る。温水で 100 ml に希釈し、放冷後ろ過し、ポリエチレン瓶中に保存する。この溶液 1 ml は約 10 mg の Nb を含む。正確な重さは、この溶液 2 ml を重量既知の白金るつばにとり乾

固後、900℃で1時間加熱して Nb_2O_5 の形で重さをはかり求める。

- 3) TBP-キシレン (8v/v%) 混液 ; TBP 80ml にキシレンを加えて1ℓにし混合する。
- 4) 亜硫酸ナトリウム溶液 (20%) ; Na_2SO_3 20g を水 80g に溶かす。
- 5) ホウ酸
- 6) 硝酸 (1+25)
- 7) 塩酸 (1+1), (1+11), (1+15), (1+30)
- 8) フッ化水素酸 (46%), (1+3)
- 9) 硫酸
- 10) アンモニア水
- 11) タンニン酸 (粉末)
- 12) マンデル酸溶液 ; マンデル酸 16g を水で 100ml に希釈する。使用のつど作る。
- 13) 硝酸アンモニウム溶液 (5%)
- 14) 飽和シュウ酸溶液
- 15) エチルアルコール
- 16) 水酸化ナトリウム (120g/ℓ) 溶液
- 17) La担体溶液 ; 硝酸ランタン 312g を HNO_3 (1+25) で溶解し1ℓにする。
- 18) 塩酸-フッ化水素酸混液 (9M HCl - 0.01MHF), (9M HCl - 0.1MHF) ; HCl 769 ml にHF 0.38 ml を加え水で1ℓにする。HCl 769 ml にHF 3.8 ml を加え水で1ℓにする。
- 19) 過酸化水素水 (30%)
- 20) 陰イオン交換樹脂 ; ダイヤイオン SA # 100 (100 ~ 200 mesh) 又は Dowex 1 × 2 (100 ~ 200 mesh) を次のようにコンデショニングする。
 - ① 陰イオン交換樹脂 500 ml を1ℓ ビーカーに分取し、エチルアルコールを加えて1昼夜スターラで攪拌し放置後上澄をすてる。
 - ② 水を加えて5分間攪拌し、放置後上澄をすてる。この操作を3回くり返す。
 - ③ NaOH (120g/ℓ) 200 ml 加えて30分間攪拌後、水を加えて1ℓとして10分間攪拌する。放置後上澄をすてて、水を加えて洗浄し、放置後上澄をすてる。
 - ④ HCl (1+1) を加え1ℓとし、30分間攪拌、放置後上澄をすてる。水で充分洗浄後水中で保存する。
 - ⑤ 使用直前に樹脂 10 ml を内径約 12 mm のカラムにつめ、水 10CV, 塩酸-フッ化水素酸混合液 (9M HCl - 0.01MHF) 5 CV を流す。

装 置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置
- 2) 遠心分離器 (4 コ掛け, 3000 rpm, 容量 250 ml ・ 100 ml)
- 3) 投込ヒータ 1 KW 100 V 用

- 4) 電気炉 ; 自動制御式 1000 °C用
5) ウォータバス

4 安全

硝酸、塩酸、フッ化水素酸あるいはアンモニア水などの皮ふ、眼への飛散または濃厚ガスの吸入などのないように注意すること。

TBP-キシレン溶液の処理 : 使用済み TBP-キシレン溶液は塩酸酸性溶液のため水で洗ったのち冷暗所に保管する。

5 分析操作

操 作	備 考
1) 塩ビ製タンクに海水 40 l を採取し容量をはかる。	1) 塩ビ製タンク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。
2) Zr 担体溶液 1 ml (20 mg) ・ Nb 担体溶液 1 ml (10 mg) ・ La 担体溶液 5 ml (0.5 g) を加えガラス棒でよく攪拌する。	
3) NH ₄ OH を加えながら攪拌し pH 9 に調整後、投込式ヒータを入れ 50 ~ 60 °C に加温する。	3) 加温後投込式ヒータは取り除く。
4) 一夜放置後、上澄液を捨て沈殿の部分をポリエチレン製遠心沈殿管 (250 ml) に移し、3000 rpm で 3 分間遠心分離を行なう。	
5) 上澄液を捨て、沈殿を HCl 30 ml 程度で、加温溶解後 5 A のろ紙でろ過し、ろ液は 200 ml ビーカーに受ける紙中に残った沈殿を水で数回洗浄する。	5) 洗液も 200 ml ビーカーに入れる。
6) ろ紙中に残った沈殿物を白金皿に受け取り、電気炉 (700 °C) で 1 時間加熱する。	
7) 放冷後沈殿を、200 ml テフロンビーカーに HCl 20 ml HF (1 + 3) 10 ml で洗い落とす。	
8) 溶解後加温濃縮する。5 ml 以下に濃縮する。	
9) HCl 10 ml, H ₂ SO ₄ (1 + 1) 10 ml を加え 5 ml 程度に加温濃縮する。	9) 完全に HF を分解する。
10) この濃縮液を操作 5) のビーカーに移す。テフロンビーカーは、HCl 10 ml で 3 回洗浄し、洗液はビーカーに合わせる。	

操 作	備 考
11) 10ml 程度まで加温濃縮を続けて HCl 100 ml を加え、放冷する。	
12) 分液ロート A (300ml) に移し、テフロンビーカは HCl 20ml で 2 回以上洗い洗液は分液ロート A 中の母液に合わせる。	12) この時の母液の濃度は 10 M 以上とする。
13) TBP-キシレン (8v/v%) 15 ml を加え 5 分間振とう後静置し、Zr と Nb を抽出する。水層は分液ロート B (300 ml) に移し、再び TBP-キシレン (8v/v%) 15 ml を加え 5 分間振とう後静置し、Zr と Nb を抽出する。水層を捨て、有機層は分液ロート A に合わせる。	
14) 分液ロート B の内壁に着いている溶媒を HCl 10 ml で、3 回以上洗浄後、再び 5 分間振とうする。	
15) 静置後、水相を捨て HCl (1+11) を 15 ml 加え 5 分間振とうし、Zr 及び Nb を逆抽出する。水層は遠心沈殿管に受ける。この操作をくり返し有機層は捨てる。	
16) NH ₄ OH を加え沈殿を生成し、加温熟成する。	16) pH 9
17) 遠心分離し、上澄液は捨てる。	
18) 沈殿を 0.01 MHF-9 M HCl 混液 30 ml で溶かす。	
19) あらかじめ調整してある陰イオン交換樹脂カラムに流す。流出液はテフロンビーカ (200 ml) に受ける。	
20) 0.01 MHF-9 M HCl 混液 1 cv で遠心沈殿管を洗浄し、洗液も陰イオン交換カラムに流す。この操作を 3 回くり返したのち 0.01 MHF-9 M HCl 混液を 2 cv 流し流出液を同じテフロンビーカに受ける。(Zr 成分)	20) Zr 成分が溶離する。 ⁹⁵ Zr の分析は ⁹⁵ Nb が生成する前に迅速に行なう。
21) 0.1 MHF-9 M HCl 混液 9 cv を流し溶離液は別のテフロンビーカ (200 ml) に受ける。以下操作 32) に続く。(Nb 成分)	21) Nb 成分が溶離する。
22) 操作 20) の溶液を、20 ml に加温濃縮する。	
23) 放冷後、遠心沈殿管に移し、テフロンビーカは水で洗い、洗液は合わせ、NH ₄ OH を加えて、沈殿を生成し、加温熟成する。	23) pH 9
24) 遠心分離後、上澄液は捨てる。HCl 2.5 ml を加え沈殿を加温溶解する。	
25) 操作 24) の溶液をビーカ (50 ml) に移す。遠心沈殿管は水で洗い、洗液はビーカに合わせる。液量は 20 ml にする。	

操 作	備 考
26) マンデル酸溶液 (16g/100ml) 5ml を加え加温熟成する。	
27) 沈殿をNo 5 C ろ紙でろ過する。水で沈殿をよく洗う。洗液はすてる。	
28) 沈殿をろ紙ごと白金るつぼ(10ml) に移し電気炉に入れ 900 °C で1時間灰化する。	
29) 放冷後、白金るつぼに水を2滴加え、ゴム付ガラス棒でかきまぜ沈殿を分散させる。	
30) 水 5 ml を加えさらにかきまぜてからメンブランフィルタでろ過する。沈殿をろ紙ごと放射能測定皿に入れ、デシケータ中で乾燥する。	30) 放射能測定皿+メンブランフィルタ (3μm) の重量を正確に測定しておく。
31) 重量測定後、放射能を測定し、6.計算に従って ⁹⁵ Zrの量を求める。	31) 沈殿の重さから回収率を補正する。
32) 操作 21) の溶液にH ₂ SO ₄ 1ml を加え加熱濃縮により白煙処理する。	
33) H ₂ O ₂ 2 滴, HCl 15ml を加えて加温する。	33) 黄色が消えるまで。
34) ビーカ (300ml) に移し、テフロンビーカは水で数回洗浄し、ビーカ (300ml) に合わせ、水で全量を 250 ml にする。	
35) Na ₂ SO ₃ (20%) 溶液 50ml とタンニン酸 1g を加え 30 分間煮沸し、ろ紙粉末 0.2g を加えかきまぜる。	35) ろ紙粉末は重さをはかって加える。
36) No 5 C ろ紙でろ過し、沈殿をHCl (1+30) で充分に洗う。洗液は捨てる。	36) HCl (1+30) はあらかじめ 80 ~ 90 °C に加温したものを使用する。
37) 沈殿をろ紙ごと白金るつぼ (20ml) に移し入れ電気炉で 900 °C 1 時間灰化する。	
38) 放冷後白金るつぼに水 2 滴を加えてゴム付ガラス棒でかきまぜ、沈殿を分散させる。	
39) 水 5 ml を加えさらにかきまぜてからメンブランフィルタでろ過する。沈殿をろ紙ごと放射能測定皿に入れ、デシケータ中で乾燥する。	39) 放射能測定皿+メンブランフィルタ (3μm) を乾燥し重量測定しておく。
40) 重量測定後、放射能を測定し、6.計算に従って ⁹⁵ Nbの量を求める。	40) 沈殿の重さから回収率を補正する。

6 計算

^{95}Zr 及び ^{95}Nb の β 線は共に低エネルギーのため自己吸収が大きいのであらかじめ自己吸収曲線を取り補正する必要がある。(図2にそれぞれの自己吸収曲線を示す。)回収率を重量によって求めるためろ紙粉末等は正確に重さをはかって加える。また、ZrとNbを分離して測定するので採取日、イオン交換日等を記録しておく。 ^{95}Zr は採取日から測定日までの減衰補正を行なう。 ^{95}Nb についてはイオン交換日から測定日までの減衰補正を行ない、ついで採取日からイオン交換日までの補正は ^{95}Zr 、 ^{95}Nb の放射平衡の式より逆算して求める。

^{95}Zr 及び ^{95}Nb の計算式

$$A = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{D}$$

ここで

A ; ^{95}Zr 又は ^{95}Nb の量 (pCi / umit)

N_s ; 試料計数値

N_b ; バックグラウンド計数値

t_s ; 試料計測時間(分)

t_b ; バックグラウンド計測時間(分)

E ; 計数効率(%)

R ; 回収率(%)

D ; 減衰補正 (^{95}Zr については採取日から測定日までの補正をする。 ^{95}Nb については Zr と分離した日から測定日までの補正をする。半減期は ^{95}Zr 66.5 日, ^{95}Nb 35 日)。

W ; 試料の使用量(ℓ)

$^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$ の放射平衡式

$$N_2 = \frac{T_1}{T_1 - T_2} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \cdot N_{10} + N_{20} e^{-\lambda_2 t}$$

$$N_{20} e^{-\lambda_2 t} = N_2 - \frac{T_1}{T_1 - T_2} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \cdot N_{10}$$

故に,

$$N_{20} = \left\{ N_2 - \frac{T_1}{T_1 - T_2} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \cdot N_{10} \right\} \cdot e^{\lambda_2 t}$$

ここで

N_{20} ; 試料採取時における ^{95}Nb の pCi

N_{10} ; 試料採取時における ^{95}Zr の pCi

N_2 ; Zr と分離した時点における ^{95}Nb の pCi

T_1 ; ^{95}Zr の半減期 (65.5 日)

T_2 ; ^{95}Nb の半減期 (35 日)

t ; 試料採取日からイオン交換までの日数

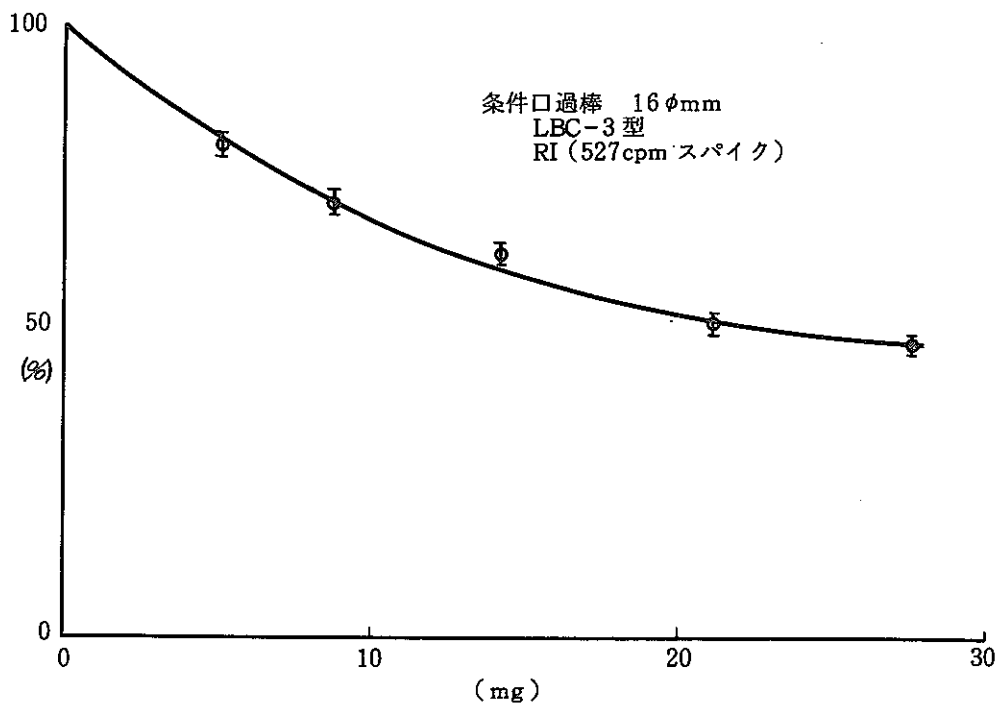


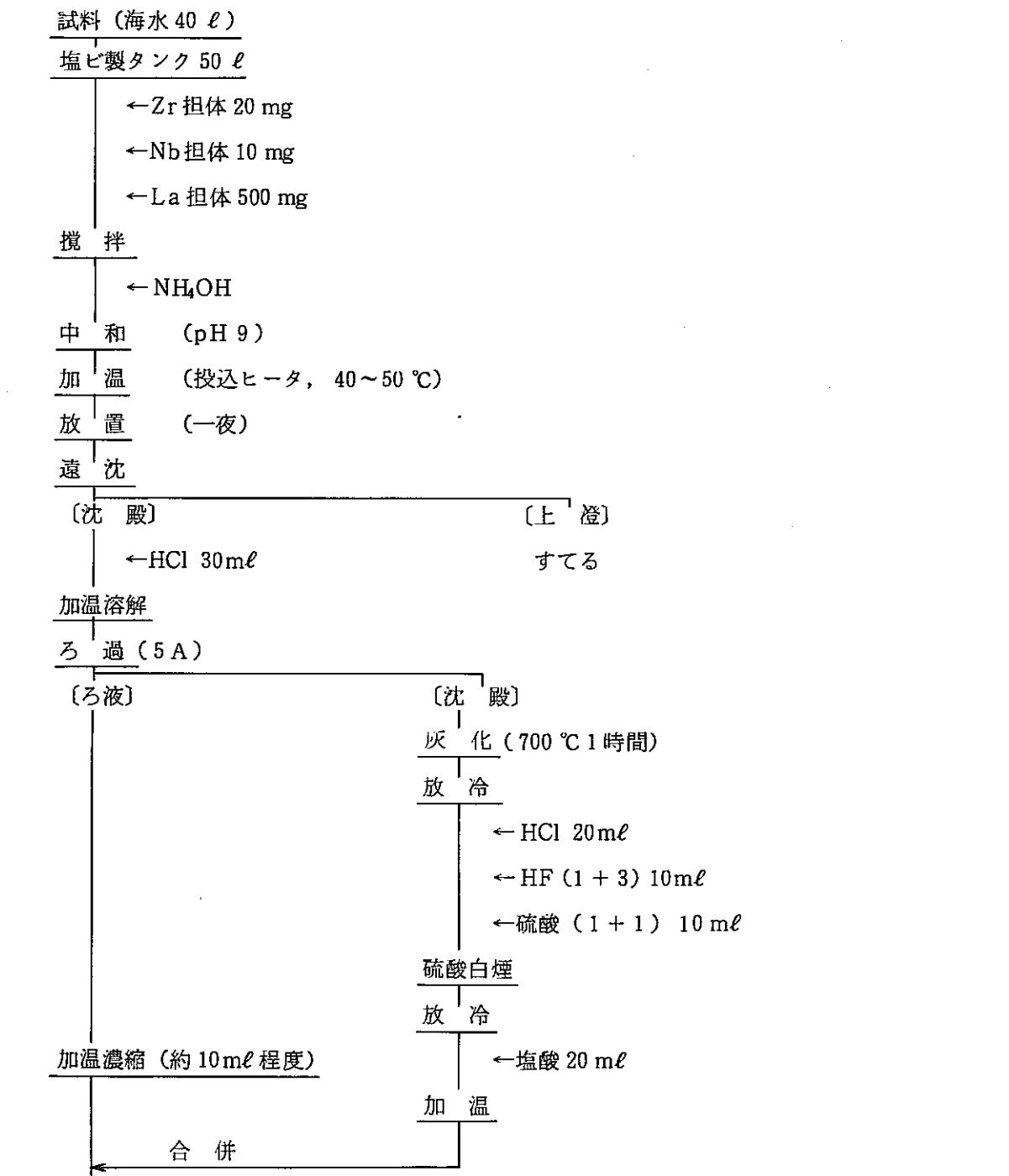
図 1 ^{95}Zr の吸収率

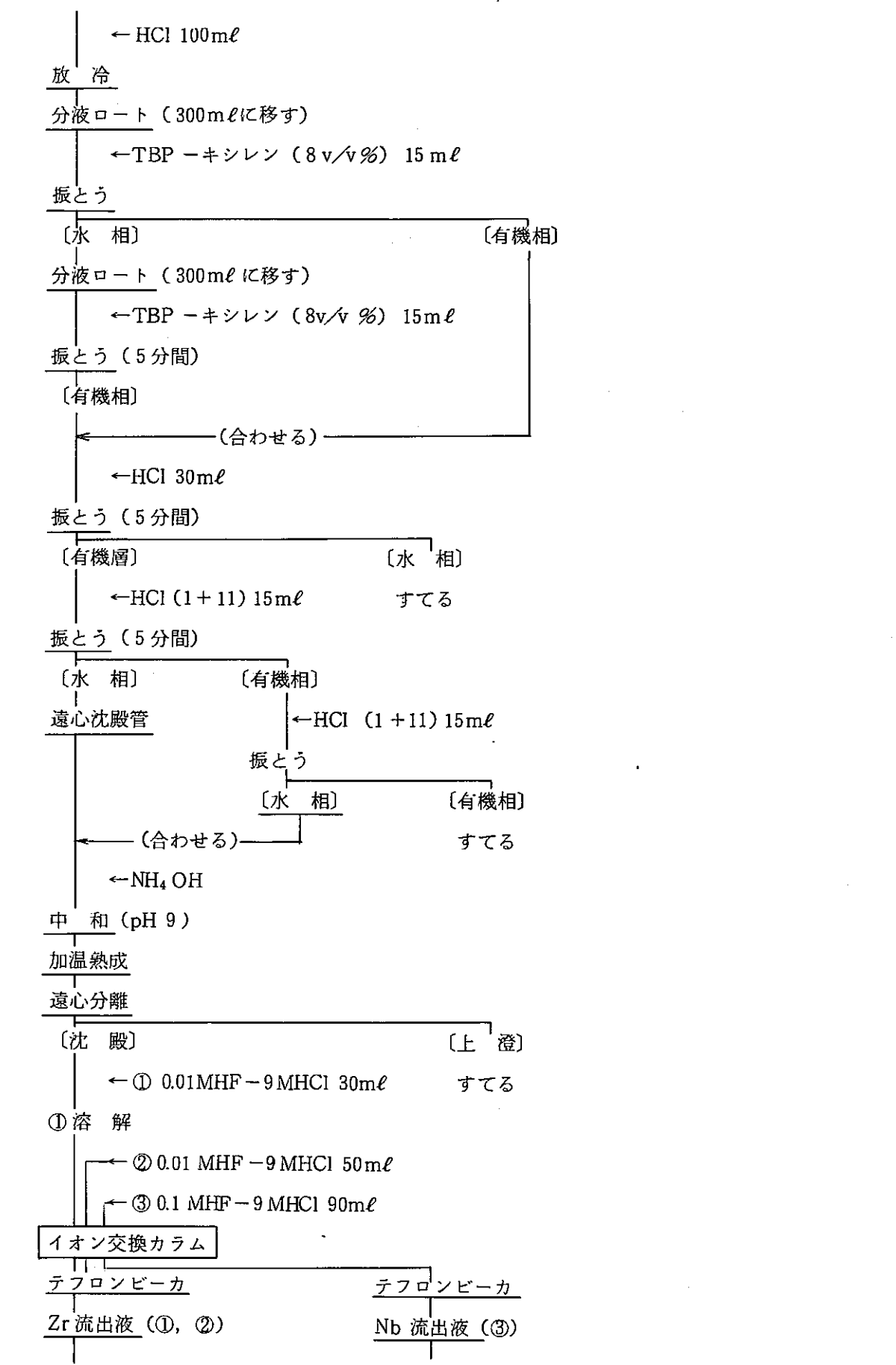
7 文献

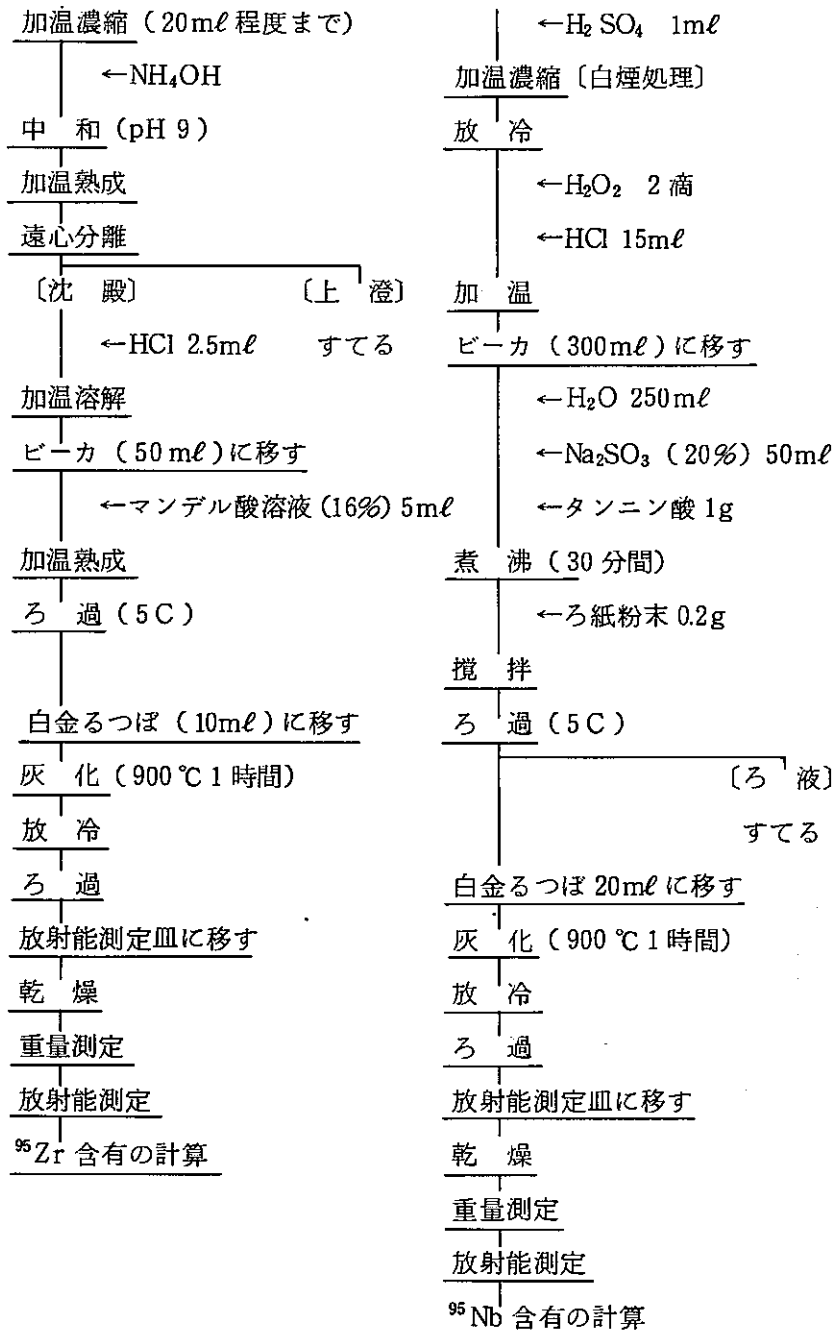
- (1) UKAEA, PG Report - 312 Direct Gamma Spectrometry.
- (2) 山県登, 環境放射能測定法, P. 150 (1969) 共立全書 171
- (3) USAEC NYO - 4700 (HASL) E - Zr - 01
- (4) B. L. Hampson ; Analyst, Vol. 88 P. 529 (1963)
- (5) M. G. Lai, H. A. Goya ; A Compendium of Radiochemical Procedures for the Determination of Selected Fission Products in Sea Water, USNPL - TR - 912, P. 24 (1965)
- (6) N. Ikeda, K. Kimura ; A Rapid Method for the Radiochemical Determination of ^{95}Zr - ^{95}Nb in Sea Water, RADIOISOTOPES Vo 118 P. 22 (1969)

- (7) 日本分析化学会編, 分析化学便覧, P. 305 (1961) 丸善
- (8) 原安協報告-16 P. 102 (1968)
- (9) G. H. Morrison, H. Freiser. (田中元治・金森悟訳) 溶媒抽出分析法 P. 116 (1958) 丸善
- (10) 原安協報告-22 P. 83 (1969)
- (11) F. Hagiya, K. Kimura and T. Ishimori ; JAERI-1178, P. 15
- (12) 河野信昭他, 動燃技術メモ N843-73-06 (1973.5)

8 工程図







海水中の放射性ルテニウムの分析法

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させアルミニウム吸収板により ^{103}Ru 、 ^{106}Ru の β 線を選別して計測し、それぞれを定量する方法である。

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 $0.05\text{pCi}/\ell$ 以上の ^{106}Ru または ^{103}Ru を含有するものに適用できる。この場合試料 20ℓ を用い、1時間計測したときの誤差はそれぞれ20%以内である。

3 試薬および装置

試 薬

- 1) Ru担体溶液(約 $10\text{mg Ru}/\text{ml}$) : 塩化ルテニウム $[(\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 約45%Ru] 2g を1M塩酸 100ml に溶解する。
- 2) 水酸化ナトリウム溶液 : 飽和溶液, 6N
- 3) 次亜塩素酸ナトリウム(10%溶液)
- 4) 硝 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25gと水酸化カリウム50gを水で溶解し、 500ml にする。

装 置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置
- 2) 比色計
- 3) pHメータ
- 4) 遠心分離器 ; 250ml 用遠心沈殿管4本掛け
- 5) スライダック ; 100V 10A
- 6) マントルヒータ ; 100V 300W丸底用
- 7) エアポンプ ; 流量 $200\text{ml}/\text{min}$ 程度のもの

- 8) 流量計 ; 20 ~ 200ml/min の範囲で可変のもの
9) 蒸留フラスコ ; 300ml, 200℃温度計付き (図1参照)

4 安全

ルテニウムの酸化蒸留は必ずフード内で実施する。硫酸、硝酸、水酸化ナトリウム溶液等の皮ふ、眼への飛散または濃厚ガスの吸入のないよう注意する。

過マンガン酸カリウムは濃硫酸と加熱すると爆発するなど、過マンガン酸カリウムおよび過ヨウ素酸カリウムなど強い酸化剤の取扱いは十分注意する。

ドライアイスによる凍傷や蒸留中のドライアイス-アルコール液の引火に十分注意する。

5 分析操作

操 作	備 考
1) 試料水 20 l を採取後直ちに HNO ₃ 200 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。	2) 塩ビ製でもよい。
3) NaOH (飽和) 溶液を加え、pH 9.0 ± 0.1 に調整したのち、NaOH (6N) 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 4g を加えよく攪拌したのち、投込ヒータを用いて 70℃ まで加温後エチルアルコール 20 ml を加え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る。	6) 遠心沈殿管 (250 ml) を用い、3000rpm で 5 分間遠心分離する。
7) 集めた沈殿物を H ₂ SO ₄ (1+1) または HNO ₃ 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) または HNO ₃ 10 ml で洗浄し、洗液も蒸留フラスコに入れる。	7) 蒸留液は硫酸濃度 10N 程度が良い。Ca 含量の多いものには HNO ₃ がよい。
8) 蒸留装置を図 1 のように組み立てる。	
9) NaOH (6N) 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℃ ~ 5℃ に冷却して吸収液とする。	9) 吸収液を蒸留中常に -5℃ ~ 5℃ に保つようにドライアイスの小塊を加える。

操 作	備 考
10) 吸収液を冷却したのち、 KMnO_4 10g 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 ~ 70ml/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、マントルヒータに加電し蒸留フラスコ内の液温を110℃位に保つように電圧を調節する。	
13) 110℃で30分間蒸留したのち、電圧0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) 水を対象として波長400m μ 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、NaOH(6N)3ml及び水10mlを加えた後 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ー(100ml)に移し、メスフラスコを水で洗浄して洗液もビーカーに加える。	
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) アルコールが多量に残っているとメンブランフィルタが溶ける。
20) 放冷後、メンブランフィルタを用いて吸引ろ過する。	20) 孔径は3 μm または1.2 μm を用いる。
21) 沈殿を水で10mlずつ5回洗浄する。	
22) 沈殿をろ紙ごと放射能測定皿に移しデシケータ内に入れ完全に乾燥させる。	

- E : 測定器の計数効率 (%)
 R : 回収率 = 操作 17) の備考参照
 W : 試料の使用量 (ℓ)
 D₆, D₃ : 試料採取から分析完了までの期間における ¹⁰⁶Ru, または ¹⁰³Ru の減衰補正
 (¹⁰⁶Ru : 367 日, ¹⁰³Ru : 30 日)

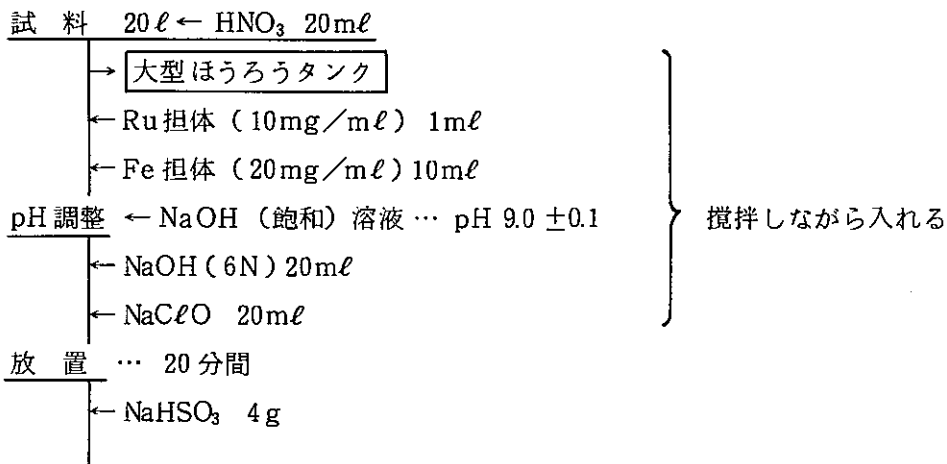
7 解説と文献

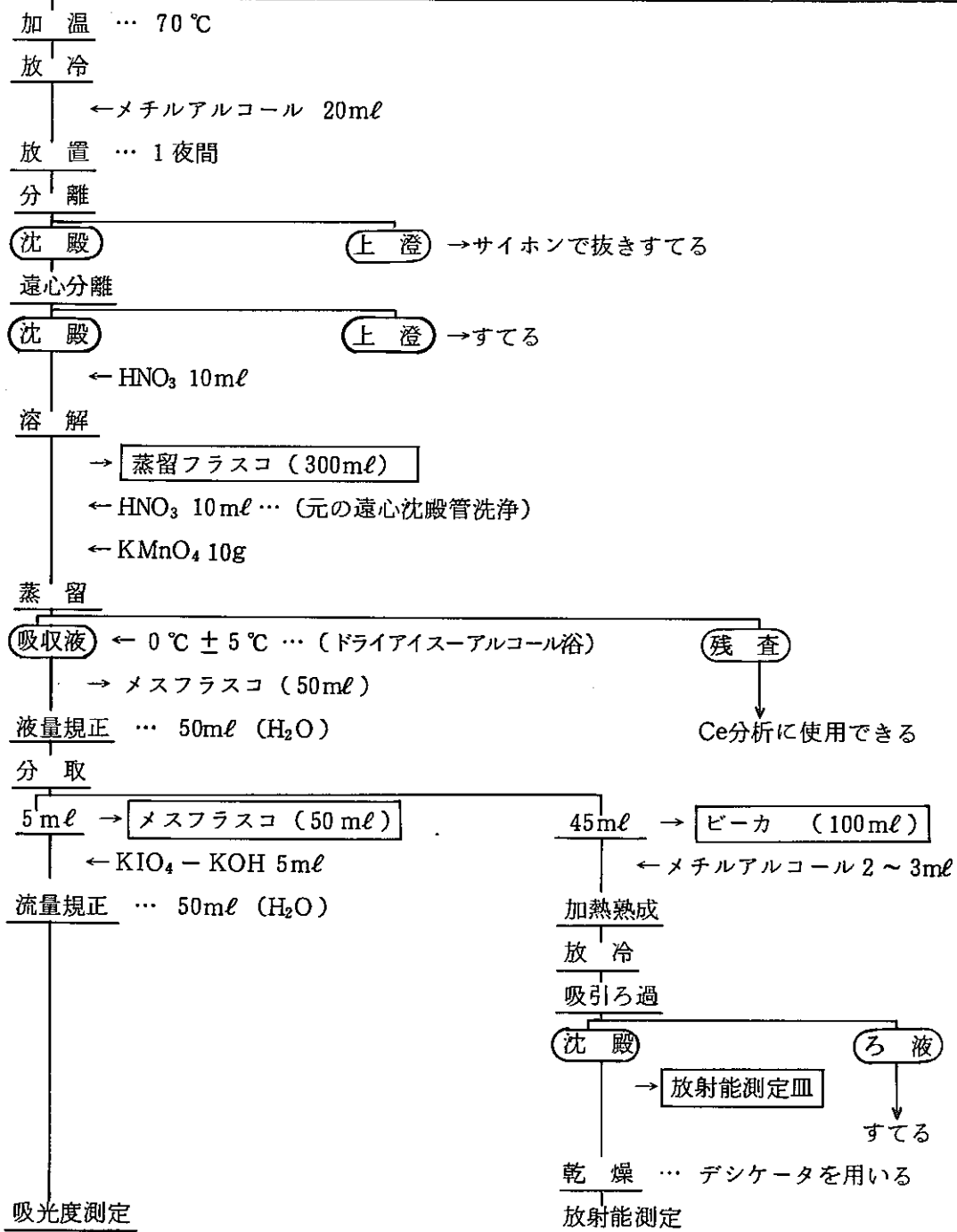
この方法は次の文献1)~(3)を参考に検討して開発したものであるが、他の揮発性元素 (Tc, Os等)も混入する可能性があるので冷却期間の短い使用済燃料の分析には用いられない。外部吸収の補正法は文献(9)を参照されたい。

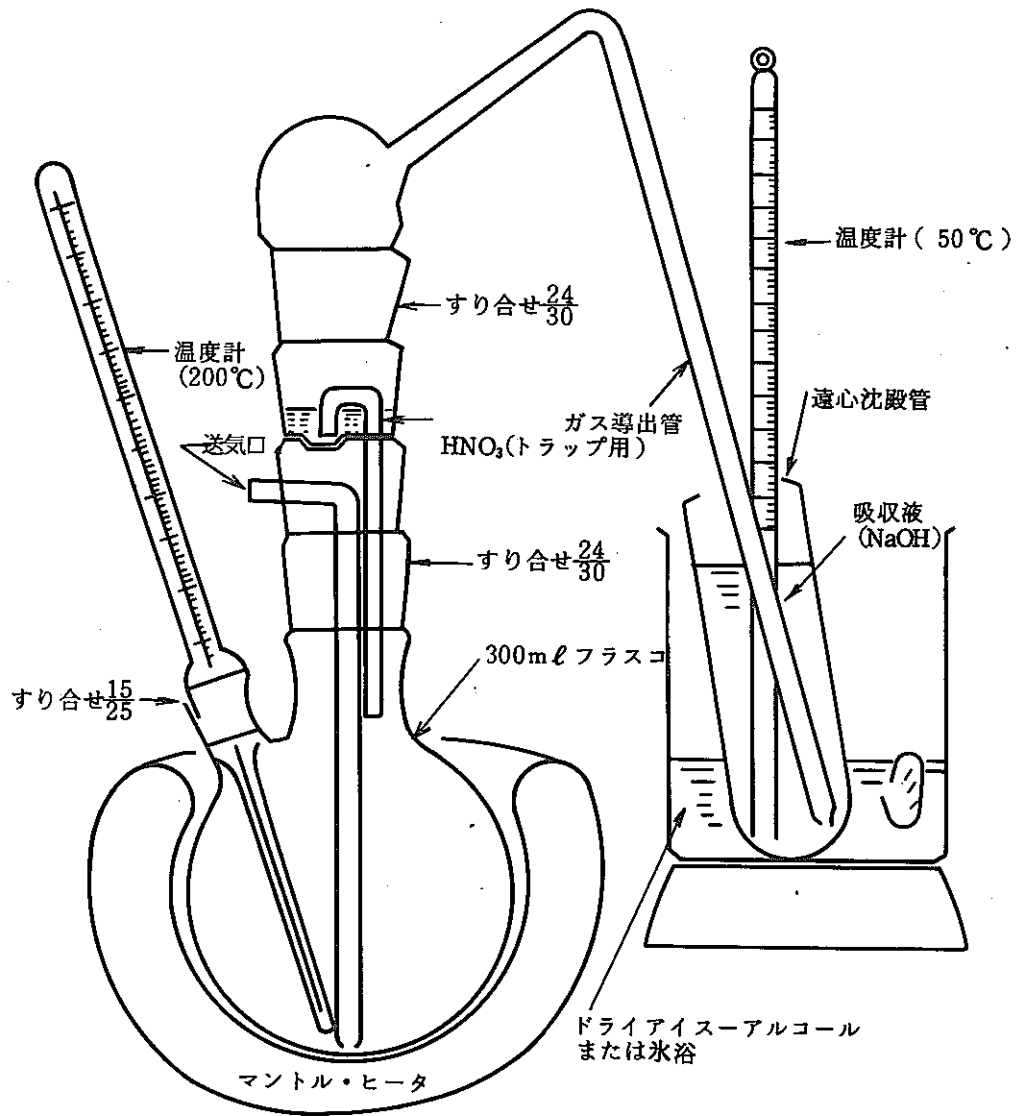
文 献

- (1) USAEC, NYO-4700 (HASL) E-Ru-01-01 ~ 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” p 615 (1966) 朝倉書店
- (10) 山 県 登 環境放射能測定法 (1969) 共立出版

8 工程図







蒸留装置

海水中の放射性セシウムの分析法

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。

2 適用範囲および精度

試料中に $0.1\text{pCi}/\ell$ 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 10ℓ を用い、1時間計測したときの誤差は20%以内である。また、放射性セシウムとは ^{134}Cs と ^{137}Cs を含んでいることをさす。

3 試薬および装置

試 薬

- 1) 塩酸 (1 + 11)
- 2) 硝酸 (1 + 50)
- 3) 硫酸
- 4) 水酸化ナトリウム溶液 : 20%, 4%, 0.05%
- 5) Cs担体溶液 ($10\text{mg Cs}/\text{ml}$): CsCl 3.17g を水に溶解して正しく 250ml にする。
- 6) 硫酸ニッケル溶液 ($10\text{mg Ni}/\text{ml}$): 特級 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 12.0g を水に溶解して 250ml にする。
- 7) フェロシアン化カリウム溶液 : 5%
- 8) 塩化第二鉄溶液 ($10\text{mg Fe}/\text{ml}$): 特級 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 4.84g を HCl (1 + 11) 50ml で溶解し、水で 100ml に希釈する。
- 9) リン酸二水素アンモニウム溶液 : $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 3.71g を水に溶かして 100ml にする。
- 10) モリブデン酸アンモニウム溶液 : 10%
- 11) 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)
- 2) マグネチックスターラ (5ℓ ~ 10ℓ 用)
- 3) 遠心分離器

4 安全

硫酸、塩酸、硝酸あるいは、水酸化ナトリウム溶液などの皮ふ、眼への飛散、または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

5 分析操作

操 作	備 考
1) 海水 5 l ないし 10 l を大型のビーカに取る。 2) Cs担体溶液 2 ml を加えてよく攪拌する。 3) NaOH (20 %) 溶液を加えて pH 7-8 に調整する。 4) フェロシアン化カリウム (5 %) 溶液を 1 ml/l の割合で加えて攪拌する。 5) 硫酸ニッケル溶液を 3 ml/l の割合で加え攪拌する。 6) 塩化第二鉄溶液を 2 ml/l の割合で加え、スターラで 1 時間攪拌し 1 夜放置する。 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。 8) 沈殿を遠心沈殿管に入れたまま湯浴上で乾燥する。 9) 放冷後、沈殿をビーカに移し H ₂ SO ₄ 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。 10) 液量が 5 ml 位まで蒸発したら放冷して H ₂ SO ₄ 10 ml HNO ₃ 10 ml を加えて乾固寸前まで加熱する。 11) 放冷後内容物をビーカ (1 l) に移し、水で 500 ~ 1000 ml に希釈して溶解する。 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熟成する。 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。	3) アンモニウム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。
14) ろ液に HNO ₃ を加えて pH 0.5 にする。 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。	14) pHメータを用いる。 15) ガラス棒でビーカの内壁をこすると沈殿が出来やすい。
16) 加温し数時間または 1 夜放置後、ろ紙 (5 C) を用いてろ過する。HNO ₃ (1 + 50) で 30 ml ずつ 5 回洗	16) 約 60 °C になるまで加温した後放置する。

操 作	備 考
<p>浄する。</p> <p>17) この沈殿をろ紙を開いて水で元のビーカーに洗い流しろ紙に残った沈殿は NaOH (4%) 溶液 5~10 ml で溶解し水 50 ml で洗浄する。</p> <p>18) この溶液を砂浴上で加熱濃縮し約 50ml にしてビーカー (100ml) に移す。</p> <p>19) HCl (1+11) または NaOH (4%) 溶液で pH 8~9 に調整する。</p> <p>20) 塩化白金酸 (10%) 溶液 1 ml を加えて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。</p> <p>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 10ml ずつ 5 回洗浄する。</p> <p>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、6 計算に従って放射性セシウムの量を求める。</p>	<p>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。</p> <p>19) 一夜放置後溶液が濁っている場合は、ろ紙 (5A) でろ過する。</p> <p>20) ガラス棒でビーカーの内壁をこすると沈殿が生成しやすい。</p> <p>21) ろ紙 (5C) 又はメンブランフィルター (3μm) を使う。</p> <p>22) 沈殿は Cs₂PtCl₆ 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。</p>

6 計 算

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

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)

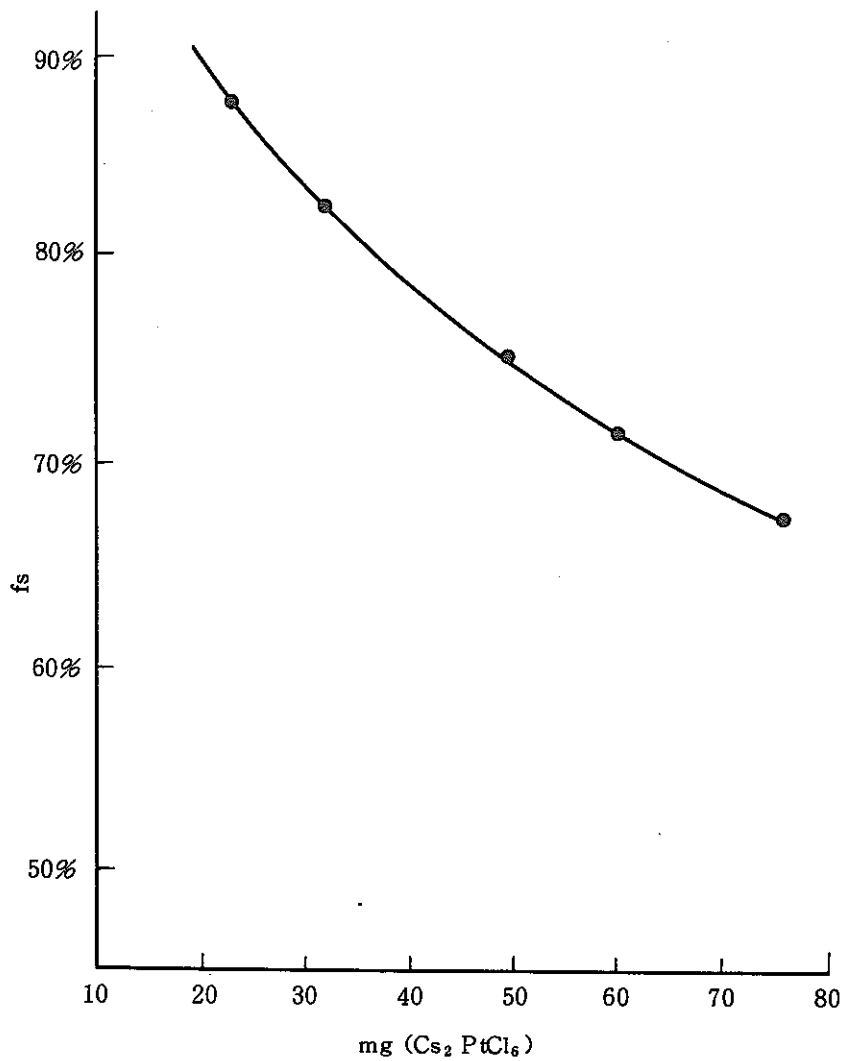
t_B ; バックグラウンドの計数時間 (分)

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 1 より求める。)

図1 厚み補正係数 (f_s)

f_s ; 厚み補正係数(%) (自己吸収) (海水中の放射性セシウム分析法 41・212・51・CS137・01 (1975) 図1参照)

7 文献

セシウム分析法 科学技術庁 1963年

山 県 登 “環境放射能測定法” (1969) 共立出版

8 工程図

海水試料 5 ~ 10 l

←Cs担体溶液 (10 mg/ml) 2 ml

pH調整

pH7.5 { NaOH (20%)
HNO₃ (1+1)

←フェロシアン化カリウム溶液 (5%) 1 ml / 試料 l

←硫酸ニッケル溶液 3 ml / 試料 1 l

←塩化第2鉄溶液 2 ml / 試料 1 l

攪拌 (1時間)

放置 (1夜)

遠心分離

[沈殿]

[上澄液]

乾燥

すてる

←H₂SO₄ 20 ml

加熱分解

←H₂SO₄ 10 ml

←HNO₃ 10 ml

乾固

←水 500 ml

←HCl (1+1) 5 ml

加熱溶解

←NaOH 20%

中和 (pH 9 ~ 10)

加温熟成

ろ過

[ろ液]

[沈殿]

←HNO₃

すてる

pH調整 (pH 0.5)

←モリブデン酸アンモニウム溶液 50 ml

←リン酸2水素アンモニウム溶液 1 ~ 2 ml

加温 (60 °C)

ろ過

[沈殿]

[ろ液]

←NaOH (4%)

すてる

溶解

pH調整 {←HCl (1+1)}

(8 ~ 9)

←塩化白金酸 1 ml

塩化白金酸セシウム

ろ過

[沈殿]

[ろ液]

放射能測定

すてる

重量の秤量

海水中の ^{137}Cs 、 ^{95}Zr および ^{95}Nb の分析法

1 要 旨

海水中の Cs, Zr および Nb をフェロシアン化ニッケルおよび水酸化第二鉄に共沈させ、乾燥のち Ge (Li) を用いた γ 線スペクトロメトリにより定量を行なう。

2 適用範囲

本法は、海水中の ^{137}Cs 、 ^{95}Zr および ^{95}Nb 濃度が、それぞれ $0.1\text{pCi}/\ell$ 、および $0.3\text{pCi}/\ell$ 以上の試料について適用する。この場合の信頼度は、95.5%以上である。なお本法は、 ^{144}Ce 、 ^{106}Ru 、 ^{60}Co 等の核種についても適用可能である。

3 試薬および器具

試 薬

1) アンモニア水

2) Cs 担体溶液 ($10\text{mg Cs}/\text{ml}$) : CsCl 3.17g を水に溶解して正しく 250ml にする。

CsCl 試薬はあらかじめ γ 線スペクトロメトリにより ^{137}Cs による汚染がないことを確認しておく。

3) 硫酸ニッケル溶液 ($10\text{mg Ni}/\text{ml}$) : 特級 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 12.0g を水に溶解し、水で 100ml にする。

4) フェロシアン化カリウム溶液 : 5%

5) 塩化第二鉄溶液 ($10\text{mg Fe}/\text{ml}$) : 特級 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 4.84g を HCl (1+11) 50ml に溶解し、水で 100ml にする。

6) 凝集剤 : 高分子凝集剤で市販のもの。

装 置

1) 20 ~ 50 ℓ 共沈用水槽

2) 250ml 用遠心分離器

3) 攪拌機

4) 赤外線乾燥器

4 安 全

海水の共沈処理中、攪拌機及び pH メータなどの電気器具を長時間使用するため、漏電および感電に注意する。

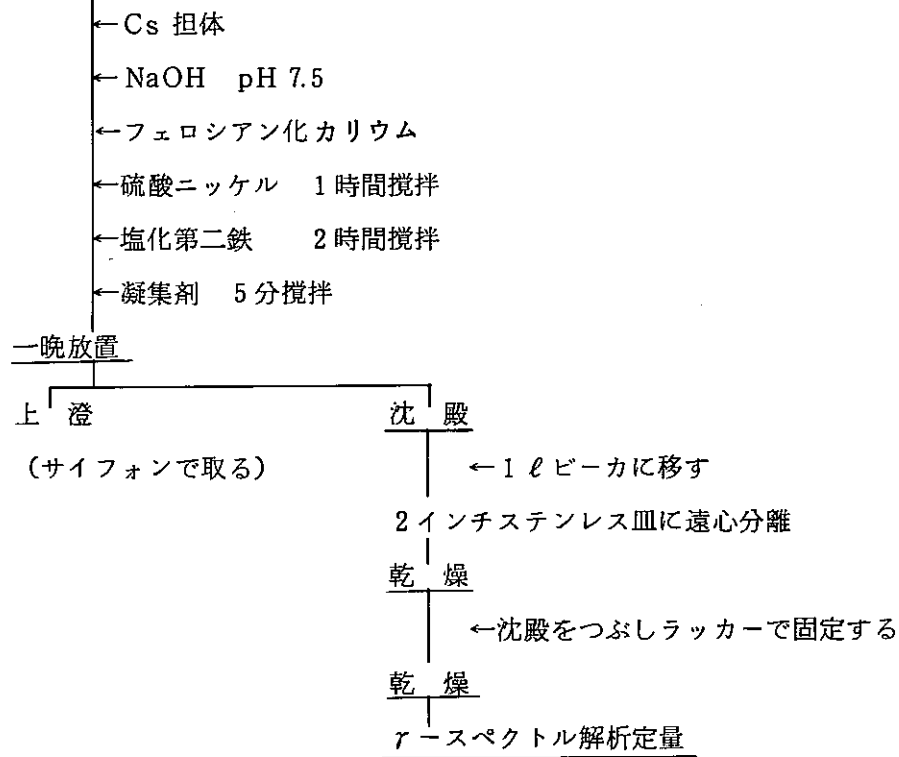
使用済みの TBP-キシレン溶液は塩酸酸性溶液になっているので水で洗ったのち火気より離して冷暗所に保管する。

5 分析操作

操 作	備 考
1) 海水 20 l を共沈用水槽に取る。 2) Cs 担体 2 ml を加えてよく攪拌する。 3) フェロシアン化カリウム溶液 (5%) を 1ml/l 海水の割合で加え攪拌する。 4) 硫酸ニッケル溶液を 3ml/l 海水の割合で加え 30 分間攪拌する。 5) 塩化第二鉄溶液を 3ml/l 海水の割合で加え、3 時間攪拌する。 6) アンモニア水で pH 9 にする。 7) 凝集剤 1mg/l 海水を加え 5 分間攪拌したあと 1 夜放置する。 8) 上澄液をサイホンで抜き取る。 9) 沈殿を 1 l ビーカーに移す。 10) 2φ ステンレス試料皿付遠沈管に沈殿を移し遠心分離器にかける。 11) 上澄液をすて、試料皿を取りはずす。 12) 沈殿を赤外線ランプで乾燥する。 13) 沈殿をさじの背でつぶし、ラッカーで固定する。 14) ポリエチレンフィルムで包み、γ線スペクトロメト用試料とする。 15) 以下 40・221・55・GELI・01 (1975) Ge (Li) 検出器を用いた γ線スペクトロメトリにより目的核種を定量する。	10) ~ 13) 図 1 参照のこと。

6 工程図

試料(海水)



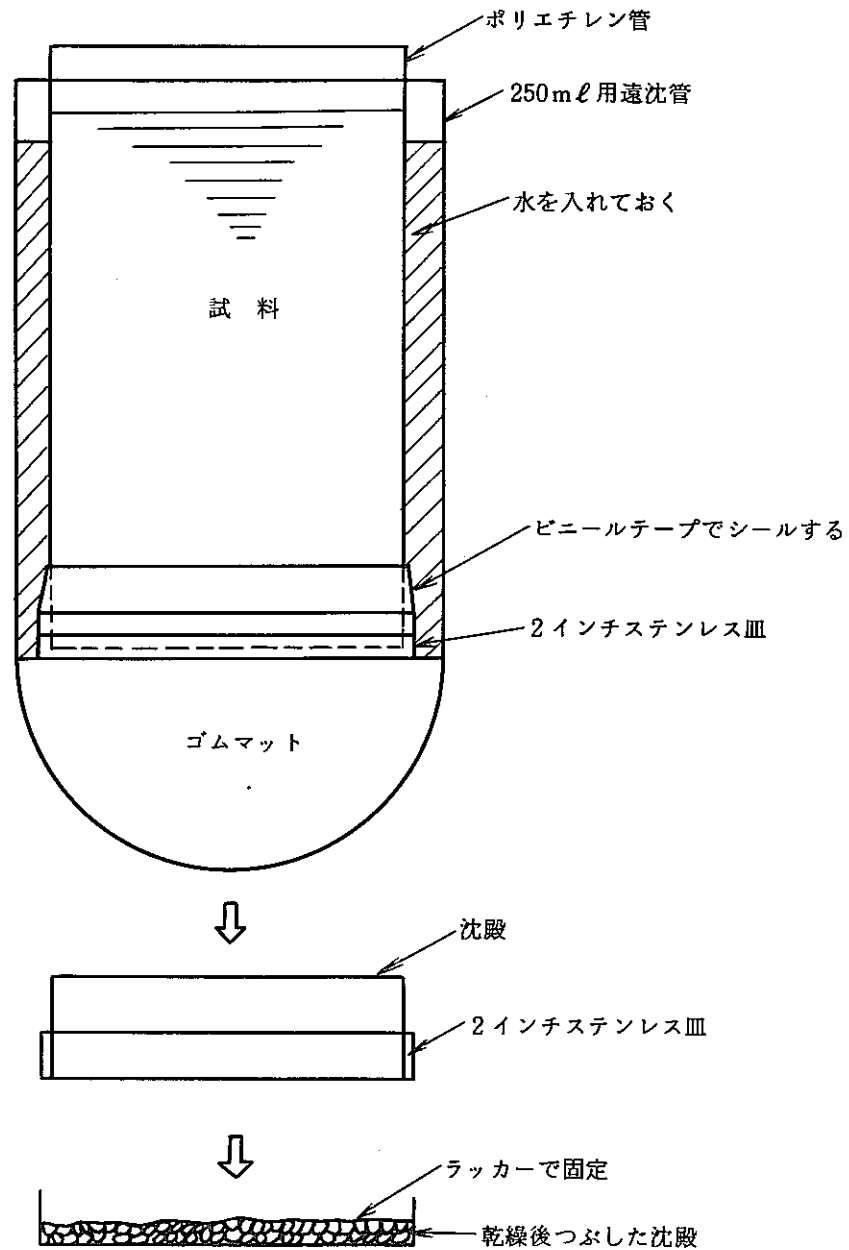


図1 フェロシアン化ニッケル沈殿の2インチステンレス皿への遠心分離法

海水中の放射性セリウムの分析法

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、シュウ酸沈殿を生成して大部分の他元素を除き、TBP抽出およびイオン交換分離したのち、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。

2 適用範囲および精度

海水 20 ℓ を用いた場合、0.1pCi/ℓ の濃度の¹⁴⁴Ceおよび¹⁴¹Ceを定量できる。この場合1時間計測したときの誤差はそれぞれ約25%である。

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水で溶解し、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) Fe担体溶液 (50mgFe/ml) ; 特級塩化第二鉄 (FeCl₃ · 6H₂O) 2.42g を塩酸 50ml と水で溶解し、1ℓにする。
- 4) 硝 酸, (2+1), (1+100)
- 5) 塩 酸
- 6) シュウ酸
- 7) シュウ酸アンモニウム
- 8) 過酸化水素水
- 9) 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。
- 10) ヨウ素酸溶液 ; 特級ヨウ素酸 25g を水で溶解し500mlにする。
- 11) TBP ; 使用直前に等量の硝酸(2+1)で10分間振とうする。
- 12) アンモニア水, (1+1), (1+100)
- 13) 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100~200meshのものを水に一夜浸漬したのち、内径8mmのガラスカラムに5mlをつめ、水20mlで洗浄後、使用直前にHClで20mlづつ2回洗浄する。

14) 水酸化ナトリウム

装 置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置
- 2) 遠心分離器 ; 250 ml 用遠心沈殿管 4 コ掛け
- 3) 吸収板 ; 純銅板約 200 mg/cm²

4 安 全

水酸化ナトリウム, 塩酸, 硝酸, 過酸化水素水, アンモニア水などの皮ふ, 眼への飛散または濃厚ガスの吸入などのないように注意する。

使用済みTBPは, Ce (IV), 臭素酸ナトリウムおよび硝酸等酸化剤が混入しているため, 水で洗ったのち冷暗所に保管する。

5 分析操作

操 作	備 考
1) 海水 20 l を採取し, ただちに HNO ₃ 100 ml を加える。	
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。	2) Ce ³⁺ 10 mg, La ³⁺ 30 mg Fe ³⁺ 250 mg を加える。 タンクは塩ビ製でもよい。
3) アンモニア水を加え, pH9 にし, 1 時間放置する。	
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 pH9 にする。	4) Fe ³⁺ は全量で 400 mg となる。
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。	5) 一夜放置するとよい。
6) 沈殿をアンモニア水 (1 + 100) で洗浄したのち, HNO ₃ 40 ml を加え溶解する。	
7) 溶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。	
8) シュウ酸 10 g およびシュウ酸アンモニウム 10 g を加えよくかき混ぜてシュウ酸塩を沈殿させ, 加温熟成したのち, 放冷する。	8) pH 1.5 とする。十分熟成する必要があるので一夜放置してもよい。
9) 沈殿が沈降したら, 上澄をすて, メンブランフィルタ	

操 作	備 考
<p>(3μm, 直径 47mm) 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るつぼに入れ, 乾燥させる。</p> <p>10) 電気炉を 700 °C に予熱しておき, これにるつぼを入れ 1 ~ 2 時間灰化する。</p> <p>11) 焼成した沈殿をビーカ (200ml) に移し, るつぼは HNO₃ 5ml ずつ 2 回洗い洗液はビーカに入れる。HNO₃ 10ml をビーカに加え沈殿を溶かす。</p> <p>12) H₂O₂ 5ml を加え煮沸する。液が透明になるまでくりかえす。</p> <p>13) 分液ロート (100ml) に移し, ビーカは NaBrO₃ 溶液 5ml ですすぎ分液ロートに合わせる。</p> <p>14) あらかじめ等量の HNO₃ (2 + 1) で 10 分間振とうした TBP 30ml を分液ロートに入れ, 5 分間振とうし Ce を抽出する。</p> <p>15) 有機相に HNO₃ (2 + 1) 20ml と NaBrO₃ 溶液 2ml を加え, ふりまぜて洗浄する。洗浄は 2 回行ない洗液はすてる。</p> <p>16) 有機相に HNO₃ (2 + 1) 20ml と H₂O₂ 2ml 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 (200ml) に集める。</p> <p>17) 逆抽出液を砂浴上で乾固し, HNO₃ 10ml, H₂O₂ 2ml 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める。</p> <p>18) 砂浴からおろし, 温かいうちに H₂O₂ 3 滴と HCl 10ml を加え完全に溶解する。</p> <p>19) あらかじめ HCl で洗浄した陰イオン交換カラムに溶液をおとし, 流出液を別のビーカ (200ml) に集める。H₂O₂ 1 滴を含む HCl 20ml で 2 回に分けて洗浄し, 洗液もビーカに受ける。</p> <p>20) 流出液は砂浴上で乾固し, 操作 12) と同様に HNO₃ H₂O₂ を加え乾固をくりかえす。</p> <p>21) 残査に H₂O₂ 3 滴と HNO₃ 5ml を加え完全に溶解したのち, HIO₃ 溶液 20ml, NaBrO₃ 溶液 5ml を順次加え, 黄色の Ce (IO₃)₄ の沈殿を生成させる。</p> <p>22) 砂浴上でかるく振りまぜながら沸騰させ, 沈殿を十分に熟成させたのち放冷する。</p>	<p>12) 乾固したときは HNO₃, H₂O₂ を加え溶かす。</p> <p>14) 抽出される Ce は 4 価で, 橙黄色である。</p> <p>15) 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。</p> <p>16) 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。</p> <p>19) 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。</p> <p>21) 溶けないときは H₂O₂ を加え煮沸する。煮沸後 HIO₃ 溶液を加える。</p> <p>22) 沈殿の熟成を十分に行なわないとろ過されにくい。</p>

操 作	備 考
<p>23) あらかじめ坪量したろ紙 (5C) またはメンブランフィルタ (3μm) を内径 16 mm のろ過棒にセットし吸引ろ過する。</p> <p>24) 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 5ml ずつ 3 回洗浄し、さらに水 10 ml で洗浄する。</p> <p>25) ステンレス製放射能測定皿にろ紙ごと移し、デシケタ中で乾燥する。完全に乾燥したのち秤量しろ紙の重を差し引いて沈殿の重量を求める。</p> <p>26) 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。さらに銅吸収板をのせ、放射能を測定する。 6 計算に従って放射性セリウムの量を求める。</p>	<p>26) 銅板は ^{141}Ce の β 線を通過させない厚さの純銅とする。 (約 200mg/cm²)</p>

6 計 算

$$^{144}\text{Ce} \text{ (pCi/l)} = \left[\left(\frac{C_2}{t_2} - \frac{B_2}{t_{B_2}} \right) \pm \sqrt{\frac{C_2}{t_2^2} + \frac{B_2}{t_{B_2}^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{100}{W} \times \frac{f}{2.22} \times \frac{1}{D_4}$$

$$^{141}\text{Ce} \text{ (pCi/l)} = \left[\left(\frac{C_1}{t_1} - \frac{B_1}{t_{B_1}} \right) - \left(\frac{C_2 f}{t_2} + \frac{C_2 f f_{S_1}}{t_2} - \frac{B_2}{t_{B_2}} \right) \right. \\ \left. \pm \sqrt{\frac{C_1}{t_1^2} + \frac{B_1}{t_{B_1}^2} + \frac{C_2 f^2}{t_2^2} + \frac{C_2 f^2 f_{S_1}^2}{t_2^2} + \frac{B_2}{t_{B_2}^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{100}{f_{S_2}} \times \frac{1}{D_1}$$

ここで、

C_1 ; 銅吸収板をのせない時の計数値

C_2 ; 銅吸収板をのせた時の計数値

B_1 ; 銅吸収板のない時のバックグラウンド計数値

B_2 ; 銅吸収板をのせた時のバックグラウンド計数値

t_1 ; C_1 の計数時間 (分)

t_2 ; C_2 の計数時間 (分)

t_{B_1} ; B_1 の計数時間 (分)

t_{B_2} ; B_2 の計数時間 (分)

f ; 銅板による ^{144}Pr の β 線の吸収補正係数 (200mg/cm² の時 2.042)

f_{S_1} ; ^{144}Ce の自己吸収補正係数 (実験によって求める)

f_{S_2} ; ^{141}Ce の自己吸収補正係数 (実験によって求める)

E ; 測定器の計数効率 (%)

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)

D_1, D_2 ; 試料採取から分析完了までの期間における ^{144}Ce , ^{141}Ce の減衰補正

(^{144}Ce の $T_{1/2} = 285$ 日, ^{141}Ce の $T_{1/2} = 32.5$ 日)

7 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 (IV) 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。水洗をおこたる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, ルテニウム系統分析法" (1968)
- (6) 重松他, 分析化学 20 575 ~ 581 (1971)

8 工程図

試料 20ℓ → 大型ほうろうタンク

- ← Ce担液溶液 1.0 ml
- ← La " 3 ml 攪拌しながら入れる
- ← Fe " 5 ml

pH調整 ← アンモニア水 … pH 9

放置 … 1時間

- ← Fe 3ml

pH調整 ← アンモニア水 … pH 9

放置 … 1夜間

分離

沈殿 (上澄液) → サイホンで抜きとる

遠心分離

沈殿 (上澄液) → ずてる

洗浄 ← アンモニア水 (1 + 100)

- ← HNO₃ 40 ml

加温溶解

- コニカルビーカ 1ℓ

pH調整 ← NaOH (10%) … pH約 7

- ← HNO₃ … 溶液 100mlにつき 1ml
- ← シュウ酸 10g ……………… } pH 1.5にする
- ← シュウ酸アンモニウム 10g …

沈殿

加温熟成

放冷 … 1夜間

ろ過 ← 洗浄 H₂O … 3回

沈殿 (ろ液) → ずてる

- ← ろ紙とともにろつばへ入れる

乾燥

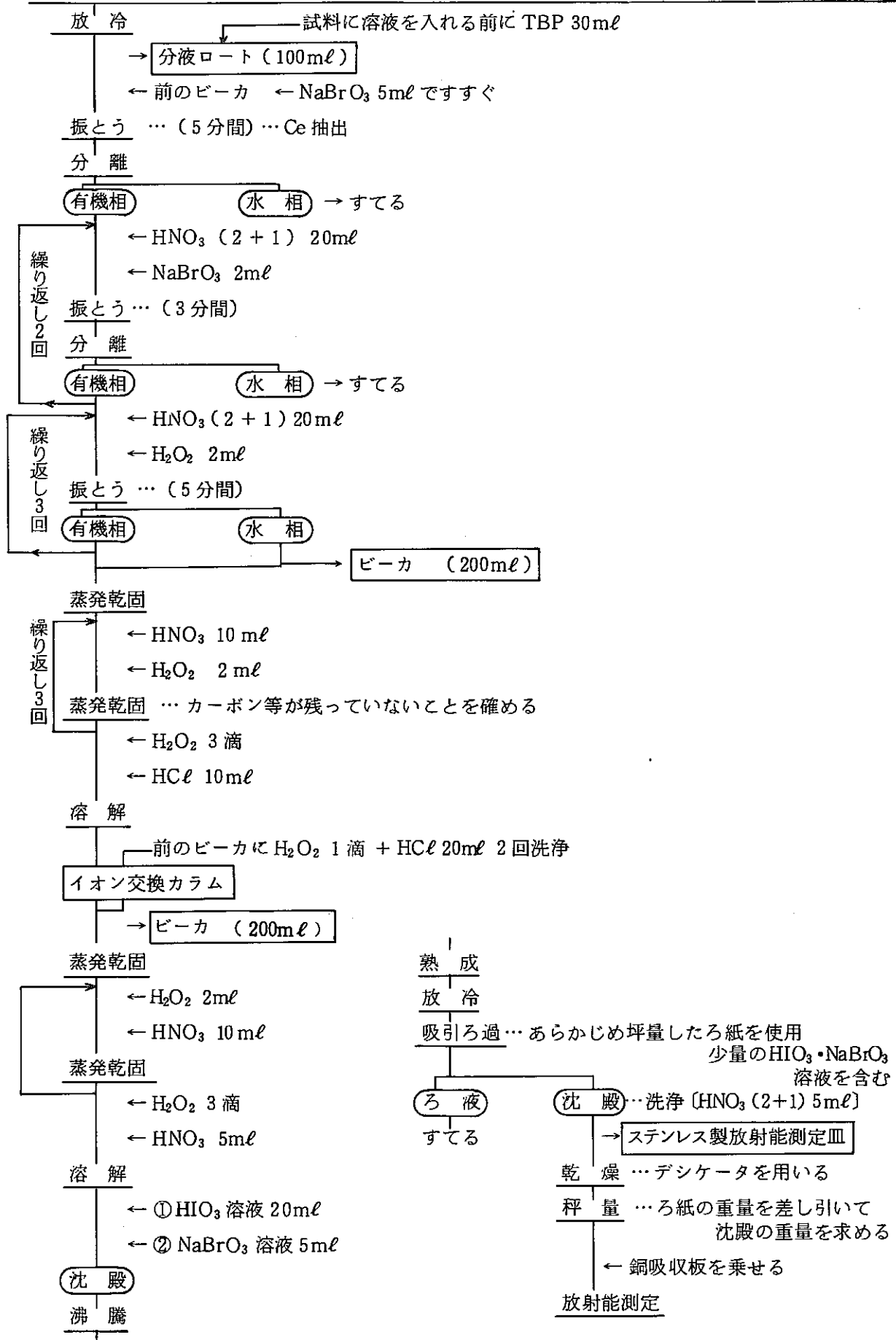
灰化 … 700℃で 1~2時間

- ビーカ (200ml)
- ← H₂O (少量) 焼成物をうるおす
- ← HNO₃ 5ml でのろつば 2回洗浄 … ビーカに合併する
- ← HNO₃ 10ml

溶解

- ← H₂O₂ 5ml

煮沸 … 液が透明になるまで繰り返す



海水中の^{239, 240}Puの分析法

1 要旨

海水中のプルトニウムを水酸化第二鉄と共沈させ捕集する。沈殿を硝酸に溶解し陰イオン交換分離を行な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。

2 適用範囲および分析精度

本法はプルトニウムの量が0.05pCi以上の海水試料に適用する。この場合、海水200ℓを用い、15時間計測したときの誤差は約30%である。

3 試薬・器具

試薬

- 1) ²³⁶Pu溶液：10 dpm/ml (正確に0.1ml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(7+3)
- 4) 硫酸(1+19)
- 5) アンモニア水(1+1)
- 6) アンモニア水(1+100)
- 7) 過酸化水素水
- 8) 過塩素酸
- 9) Fe担体溶液(50mg Fe/ml)；硝酸第二鉄262gを水に溶解し正確に1ℓとする。
- 10) フェノールフタレイン溶液；5%
- 11) メチルレッド指示薬；メチルレッド100mgをアルコール100mlに溶解する。
- 12) 溶離液(イまたはロ)
 - イ) ヨウ化水素酸-塩酸混合溶液(HI: 0.1M, HCl: 8M)ヨウ化水素酸(57%)13.6mlと塩酸708mlを混合し水で正確に1ℓとする。
 - ロ) フッ化水素酸-硝酸混合溶液(HF: 0.01M, HNO₃: 0.4M)フッ化水素酸(46%)0.5mlと硝酸60mlを混合し水で1333mlにする。
- 13) 陰イオン交換樹脂；(イ)ダイヤイオンSA#100(100~200mesh)または(ロ)Dowex 1×8(100~200mesh)を次のようにコンデショニング(Conditioning)する。
 1. 樹脂500mlを3ℓのビーカーに入れ、2ℓの水を加えよく攪拌する。静置し樹脂が沈降

したら上澄をデカンテーションにより除く。この操作を3回繰り返す。

2. 水酸化ナトリウム溶液 (120g NaOH/ℓ) を1 ℓ 加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
3. 塩酸 (1+1) 2 ℓ を加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
4. 1.の要領で樹脂を水洗する。
5. 水に浸したまま保存する。
6. 使用直前に樹脂 10ml を図1のカラムにつめ、水 10CV, 硝酸 (3+2) 10 CVを流す。

器具

- 1) イオン交換用カラム : 図1
- 2) 塩化ビニールタンク : 200 ℓ
- 3) 電着セル : 図2
- 4) 電着板 ; 厚さ 1 mm, 直径 24 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 (有効面積 450mm²)
- 7) 検出器用真空容器
- 8) 波高分析器

4 安全

フッ化水素酸, 塩酸, 硝酸, 過酸化水素水, あるいはアンモニア水などの皮ふ, 眼への飛散, または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

5 分析操作

操 作	備 考
1) 海水 200 ℓ を塩化ビニールタンクに採取し, HNO ₃ 500 ml をかきまぜながら加える。	
2) Fe担体溶液 40ml をかきまぜながら加える。	
3) ²³⁶ Pu 溶液を正確に 0.1ml かきまぜながら加える。	3) ²³⁶ Pu 溶液は 0.1ml マイクロピペットか 0.1ml のエッペンドルフピペットで加える。
4) 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る。	
5) 沈殿が沈降するまで放置 (一夜) する。	
6) 上澄液を捨て沈殿を残液と共にビーカー (5 ℓ) に移	6) 沈殿を移し替える際, タンク

<p>し、加温し放置する。</p> <p>7) 上澄液を出来るだけ捨て沈殿を残液と共にビーカー(2ℓ)に移し、数時間放置する。</p> <p>8) 上澄液を捨て沈殿を残液とともに遠沈管に移し遠心分離を行い上澄液を捨てる。 この操作を繰返し沈殿を濃縮する。</p> <p>9) アンモニア水(1+100)100mlを加え、よくかきまぜたのち、遠心分離を行い上澄液を捨てる。</p> <p>10) 温 HNO₃ (1+1)約 100ml で溶解する。</p> <p>11) ろ紙(5A)でろ過しビーカー(500ml)に受ける。</p> <p>12) 溶液がシロップ状になるまで濃縮後、HNO₃(3+2)200mlで加温溶解する。</p> <p>13) 冷却後、ろ紙(5A)でろ過しビーカー(300ml)に受ける。</p> <p>14) 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2.0ml/min以下で通す。</p> <p>15) HNO₃(3+2)30mlづつ3回、HCl(7+3)50mlづつ4回順次カラムを洗浄する。</p> <p>16) 溶離液40mlを通しプルトニウムを溶離する。</p> <p>17) 流出液はビーカー(50ml)に受け蒸発乾固する。</p> <p>18) HClO₄1mlを加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。</p> <p>19) H₂SO₄(1+19)10ml加え加温溶解する。</p> <p>20) 冷却後メチルレッド指示薬(溶液)を1滴、滴加する。</p> <p>21) メチルレッドの赤色が黄色に変色するまでよく攪拌しながらアンモニア水を滴加する。</p> <p>22) よく攪拌しながら溶液が赤色に変色するまでH₂SO₄(1+19)を滴加する。赤色を呈したのち、さらに3滴過剰に硫酸(1+19)を滴加する。</p> <p>23) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカーを水で洗い、洗液も加える。</p> <p>24) 白金電極の先が電着液につかるようにし、電着装置にセットする。DC1Aで2時間以上通電する。</p> <p>25) 2滴の濃アンモニア水を滴加し、さらに1分間通電</p>	<p>およびビーカーはアンモニア水(1+100)で洗浄する。</p> <p>8) 遠心分離時間は2500rpmで5分間行う。</p> <p>12) 乾固しすぎて溶けない場合は過酸化水素水1mlを加え加熱する。</p> <p>16) 精密な分析を行う場合溶離液イ)を用い石英ビーカーに受ける。</p> <p>21) この操作で溶液のpHが2.0となる。</p> <p>22) 電着セルを図2に示す。</p>
---	--

<p>する。</p> <p>26) 装置からセルを外し、電解液を捨てる。セルの内側をよく洗浄したのち、電着板を取り出す。</p> <p>27) 電着板を水でよく洗い乾燥後、電熱器上で5分間電着板を赤熱する。</p> <p>28) あらかじめ校正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プルトニウムを測定する。測定時間は15時間以上行なう。</p> <p>29) 標準プルトニウム線源と同じチャンネル範囲の計数 (S_1, S_2) を読みとり計算する。データの読み出しは、組込のプリンタで行う。</p> <p>30) 次式に従ってプルトニウムを定量する。</p>	<p>28) 波高分析器は ^{236}Pu, ^{238}Pu, ^{239}Pu の標準線源で校正し、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。(B_1, B_2)</p> <p>29) 波高分析器のマニュアル参照。</p>
---	---

6 計算

$$^{239,240}\text{Pu} (\text{pCi}/\ell) A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22} \cdot \frac{1}{W}$$

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

$$Y = \frac{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}}{\frac{f}{100} \cdot K} \cdot 100 \%$$

ここで、

A : Pu-239, 240 放射能濃度 (pCi/ℓ)

σ_A : Pu-239, 240 放射能濃度の誤差 (pCi/ℓ)

K : スパイクした Pu-236 量 (dpm)

σ_K : スパイクした Pu-236 量誤差 (dpm)

t : 試料測定時間 (min)

t_b : B.G測定時間 (min)

S_1 : 試料測定における Pu-239, 240 チャンネル計数値 (counts)

S_2 : 試料測定における Pu-236 チャンネル計数値 (counts)

B_1 : B.G測定における Pu-239, 240 チャンネル計数値 (counts)

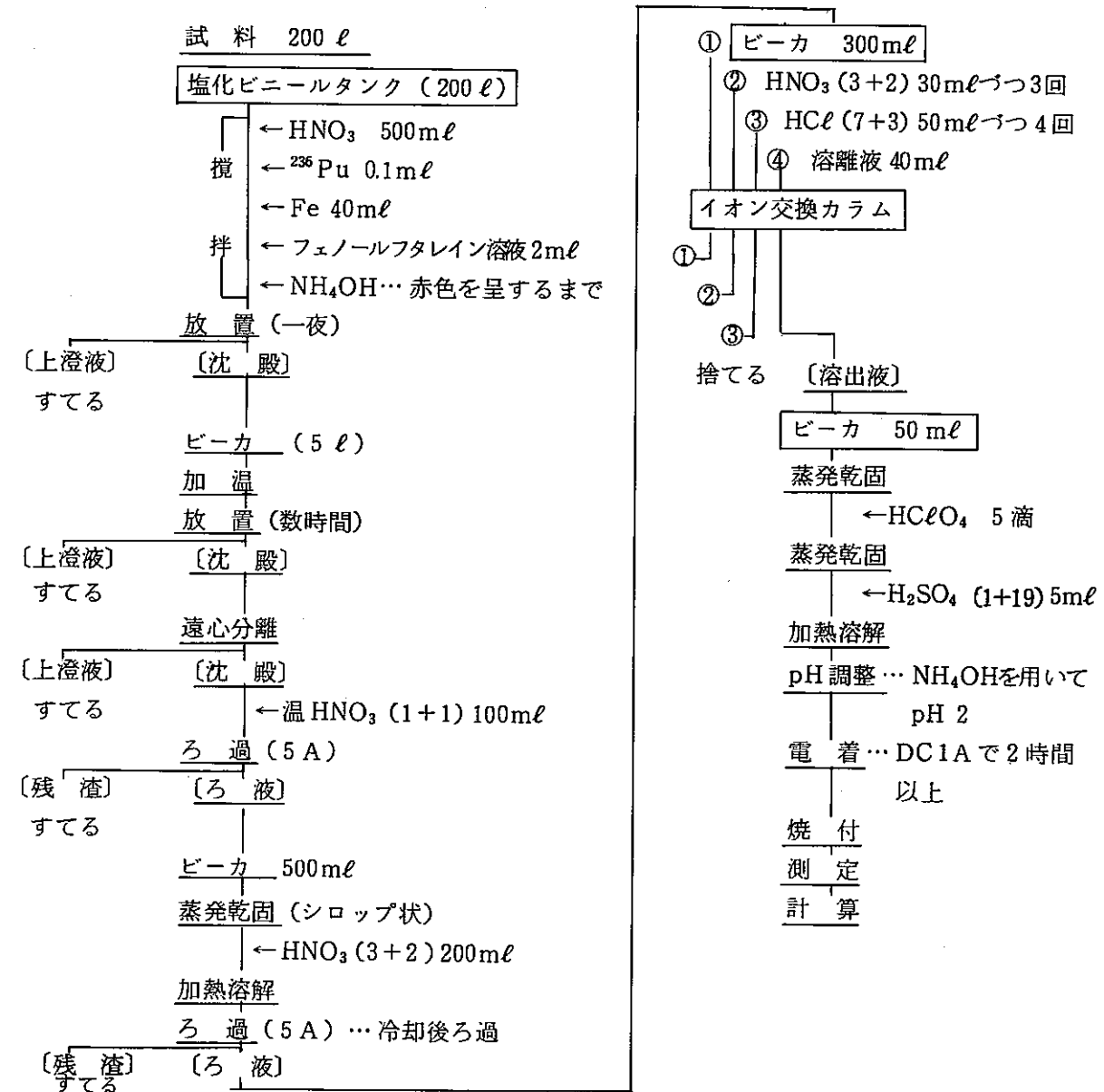
B_2 : B.G測定における Pu-236 チャンネル計数値 (counts)

Y : 回収率 (%)
f : 計数効率 (%)
W : 試料量 (ℓ)

7 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(3), 449 (1971)
- (3) 長沢, 坏 ; 原燃公社東海事業所資料, No.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)
- (4) 阪上正信, 今井利夫 ; 第15回日本放射線影響学会 (1972, 1A-21)

8 工程図



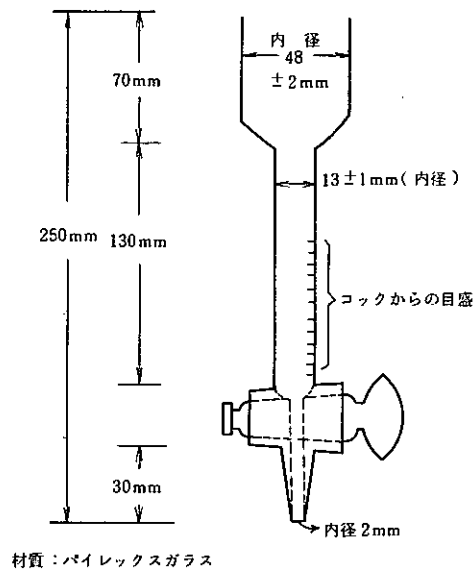


図1 イオン交換カラム

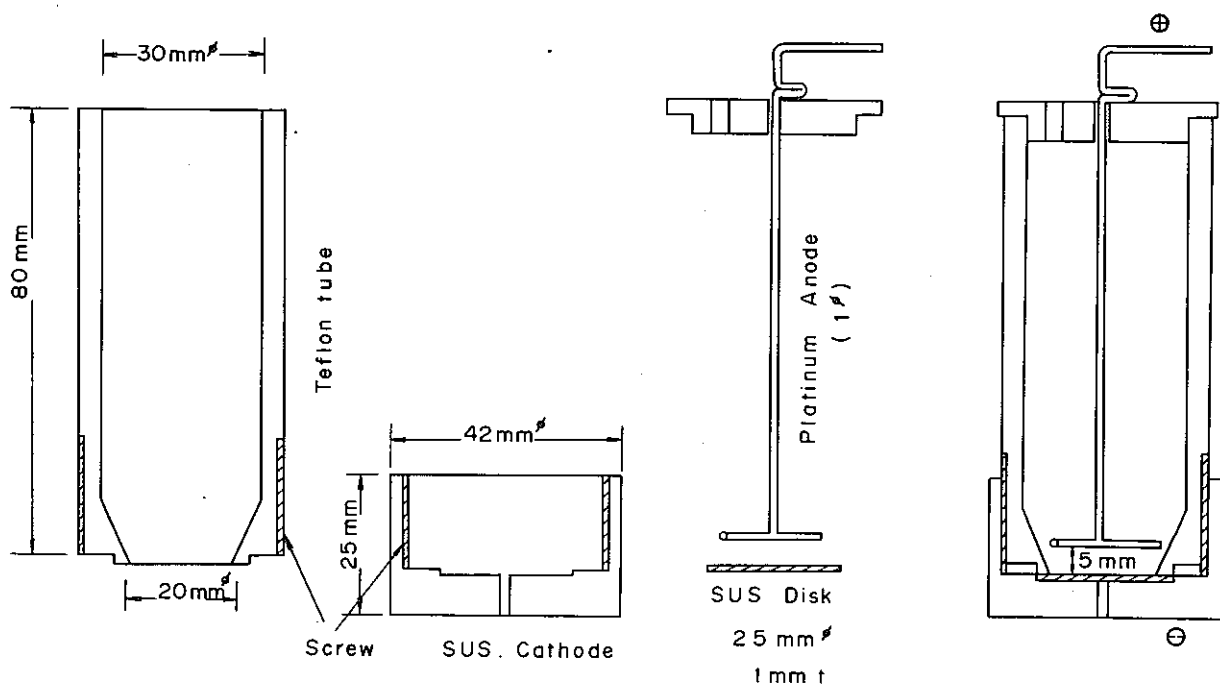


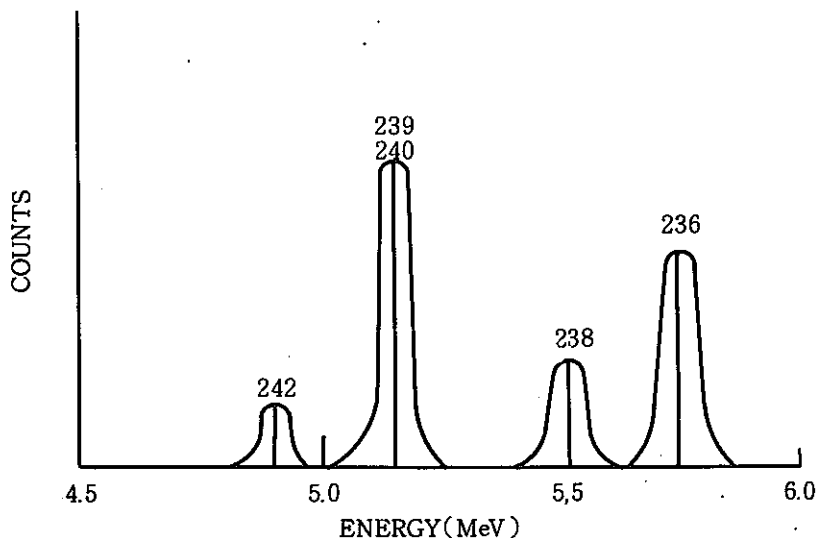
図2 電着セル

付録

プルトニウム同位体の核データ

プルトニウムの同位体

プルトニウムは16の同位体があり、このうち²³⁶Pu, ²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²⁴²Pu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下図のようになる。



プルトニウムα線スペクトル

核データ

核種	α線エネルギー (MeV)	放出率(%)	半減期(年)
Pu-236	5.77	69	2.85
	5.72	31	
Pu-238	5.50	72	86.4
	5.46	28	
Pu-239	5.16	73	2.44 × 10 ⁴
	5.15	15	
Pu-240	5.17	76	6573
	5.12	24	
Pu-242	4.90	76	3.9 × 10 ⁵
	4.86	24	

海底土，海岸砂の採取および前処理法

1 要 旨

海底土試料には沖合で採取する海底土と，海岸で採取する海岸砂がある。海底土はモニタリング船で採取し，海岸砂は波打際で採取する。採取した試料は乾燥後ふるい分けを行ない，粒径 2 mm 以下のものにそろえ，ラベルをはり保存する。

2 採取に要する器具

- 1) 採泥器 : カンナ型採泥器，スミスマッキンタイア型採泥器
- 2) ビニール袋 : 約 30 cm × 22 cm の大きさ
- 3) 移植ごて
- 4) 採泥用金枠

3 前処理に要する器具

- 1) 天秤 : 最大秤量 10 kg，感量 1 g 程度のもの
- 2) 乾燥器
- 3) ふるい : 目の開きが 2 mm，1 mm，0.5 mm のもの
- 4) 試料容器 : 保存用

4 採取量

採取点 1 点につき約 3 kg を採取する。

5 安 全

船上作業においては甲板上の機械で身体を損傷したり，海中に落下しないように注意する。海岸砂の採取では波にさらわれないように注意する。試料のふるい分けの際に粉塵を吸入しないように処置して行なう。

6 作業手順

- 1) 六分儀またはレーダで採取点の位置ぎめを行なう (海底土)
- 2) point sampling の場合はスミスマッキンタイア型採泥器を使用する。採取点で停船したのち上記採泥器を左舷ダビットから徐々に海底まで鉛直におろし，海底に着地した時点で採取は完了する。

- 3) area sampling の場合はカンナ型採泥器を使用する。採泥器を船尾より2～3ノットの速力で曳航し採取する。
- 4) 海岸砂の採取は波打際で移植ゴテを用いて一定面積の部分を採取する。
- 5) 採取した試料をビニール袋に入れ、実験室に持ち帰る。
- 6) 試料を磁製皿に入れ、きめられた秤りで湿重量を測定する。1グラム単位まで秤量する。
- 7) 乾燥器中で乾燥する。土壤専用乾燥器で4日位行なう。(110℃)
- 8) 次に乾燥した試料のふるい分けを行なう。2mmのふるいを用いて2mm以下のものを試料とする。
- 9) ふるい分けした試料はそれぞれ別々に容器に入れて保存する。
- 10) 保存試料は、きめられた項目を記入したラベルを容器の側面にはり、その履歴を明らかにしておく。
- 11) 保存試料は、きめられた試料棚に収納する。

海底土中の全ベータ放射能測定法

本法は「表土中の全ベータ放射能測定法」(41-182-58 BETA-01(1975))に準ずるものとする。

海底土海岸砂および土壌中の⁹⁰Srの分析法

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、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Fe^{3+} 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をミルクングして、 $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ 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. 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 2pCi/kg以上でこの場合分析精度は±20%以内である。

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 $Sr(NO_3)_2$ 121g 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 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 17.8g をHCl(1+11)に溶解して1 mlにする。
- 3) Y担体溶液(10mg Y/ml)：塩化イットリウム $YC_2 \cdot 6H_2O$ 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 $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ 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 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 12.1g を水で溶解して250 mlにする。
- 6) アンモニア水
- 7) アンモニア水(1+100)
- 8) 水酸化ナトリウム
- 9) 炭酸ナトリウム(無水)
- 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116g を水で溶解して250 mlにする。
- 14) 6M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) 1.5Mクロム酸カリウム：クロム酸カリウム 2.8g 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
- 2) pH メータ
- 3) 原子吸光分析器 (パーキンエルマー 403 または日立 508 型)
- 4) ハンディーアスピレータ
- 5) ガラスフィルタ (25 G 4)
- 6) 電気炉自動制御式 1000℃用

4. 安 全

塩酸，硝酸，水酸化ナトリウム溶液，あるいはアンモニア水などの皮ふ，眼への飛散，または濃厚ガスの吸入などのないよう注意すること。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 110℃乾燥海底土試料の適当量 (100 ~ 200 g) をビーカー (3 ℓ) に採取する。	1) 採取量は正確にはかりとる。
2) Sr 担体 10 mℓ を加え，よくかきまぜたのち HNO ₃ (1+1) 1000 mℓ を加え砂浴上で時計皿で蓋をして 4 時間浸出する。	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。
3) 浸出した試料をブフナロートを用いグラスファイバろ紙にろ過し，水で 100 mℓ ずつ 3 回洗浄する。	
4) ろ液を砂浴上で煮沸し炭酸ガスを追い出して，アンモニア水で中和し水酸化物の沈殿を作り熟成後洗液は炭酸ガスのないアンモニア水 (1+100) で洗浄する。	4) 炭酸ガスを完全に追い出す。アンモニア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。)
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。ろ液合せ元のビーカーに入れる。	

操 作	備 考
6) シュウ酸 40～60 g を加えよく攪拌し、シュウ酸塩の沈殿を作り加温して熟成しメンブランフィルタ (3 μm, 47 mm φ) でろ過する。	6) pH ≒ 4.2 Ca の多い試料の場合はシュウ酸 20 g をさらに加える。
7) 0.1% シュウ酸アンモニウム溶液で 30mℓ ずつ 3 回沈殿を洗浄しろ液および洗液をすてる。	7) ろ液は Cs の系統分析のみ使用する。
8) 沈殿は磁製るつぽに入れ電気炉で 3 時間灰化する。	8) 600 °C
9) 灰試料を HNO ₃ (1+1) で溶解し、水 200mℓ と Fe 溶液 2 mℓ を加え、煮沸し炭酸ガスを完全に追い出す。	
10) アンモニア水を加えて中和し、加温熟成する。	10) pH ≒ 8.5
11) この溶液を 5A (11 cm) ろ紙で 3 過し、温アンモニア水 (1+100) で数回洗浄する。	
12) このろ液を 100 mℓ 以下に濃縮し Ba 溶液 2 mℓ と 6 M 酢酸アンモニウム溶液 2 mℓ を加える。	
13) アンモニア水と 6 M 酢酸を用い pH 5.0 に調整する。	
14) 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 1～2mℓ を加え沈殿ができるまでガラス棒でビーカーの内壁をこすり、数時間放置する。	
15) 試料をメンブランフィルタ (3 μm, 47 mm φ) でろ過し 0.6% 酢酸アンモニウム溶液 10 mℓ ずつ 3 回洗浄する。	
16) ろ液に水を加え 1000 mℓ にし NaOH 15 g と Na ₂ CO ₃ 50 g を加え攪拌し、加温しながら熟成する。	
17) 数時間放置後ガラスフィルタ (25 G-4) 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、沈殿を別のビーカーに HNO ₃ で溶かしこむ。	
18) 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。	18) この溶液が黄色の時は中和後 2～3 mℓ の塩酸ヒドロキシルアミン (10%) を加え、クロム酸を還元する。
19) 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ア水で中和し熟成後ろ紙 (5 C) でろ過し、アンモニア水 (1+100) で 20 mℓ ずつ 3 回洗浄し、沈殿をすてる。	19) pH ≒ 9 ろ液が濁っている場合は溶液を HNO ₃ 酸性後 Fe 溶液のみ加えて 19) の操作をくり返す。

操 作	備 考
20) ろ液を砂浴上で加熱しアンモニアを追い出しHNO ₃ 5 mℓを加え、メスフラスコ(250 mℓ)に移し標線に合せ、5日～2週間保存する。	20) メスフラスコより50 μℓを取り100 mℓに正しく希釈し原子吸光分析用の試料とする。
21) Y担体溶液1 mℓを正しく加え再び炭酸ガスを追い出し、アンモニア水で中和して加温熟成する。	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。
22) 沈殿をろ紙(5A)でろ過しアンモニア水(1+100)で十分に洗浄する。	
23) 沈殿を温HC 1(1+1) 5 mℓで溶解し水を加え70～100 mℓにする。	
24) シュウ酸約2 gを加えよく攪拌しながら加温熟成する。	24) pHを1.5に調節する。
25) 沈殿をろ過棒でメンブランフィルタを用いる過し水で10 mℓずつ3回洗浄し、赤外線ランプで乾燥する。	25) あらかじめメンブランろ紙および試料皿を測っておく。(孔径3 μ)
26) 試料を低バックグラウンド放射能測定装置で測定する。	26) バックグラウンドも測定する。測定の終了時刻も記録する。
27) 試料皿および試料の重量をはかりY担体の収率を求める。	
28) 操作21)で分取した試料液を原子吸光装置により所定の条件で安定Sr量を求め、回収率を求める。	28) 原子吸光装置(日立508型)の条件 波 長: 4707 Å 光源電流: 20 mA 燃料ガス: アセチレン 3.5 ℓ/min 空 気 15 ℓ/min
29) 6.計算に従って ⁹⁰ Sr量を求める。	

6. 計 算

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

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 (%)
- 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 (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

安定Srの回収率は、原子吸光法により全回収Sr量、試料中安定Sr量および試料中Ca量を定量し、次式により算出する。

$$\text{全Sr回収率} = \frac{\text{全回収Sr量} \times \frac{58.84}{0.232 \times \text{試料中Ca量} + 58.84}}{\text{担体Sr量} + \text{試料中安定Sr量}}$$

原子吸光法でSr量を求める場合、Caの影響があるのでこれを補正する。但し、試料中安定Sr量は添加した担体Sr量に比べ少ない(約1/10以下)なのでこの補正は必要でない。Caの多い試料では上の式で補正をする。この式で用いた係数は、各装置により異なるので注意を要する。

7. 文献と解説

放射性ストロンチウム分析法 科学技術庁 (1963年)

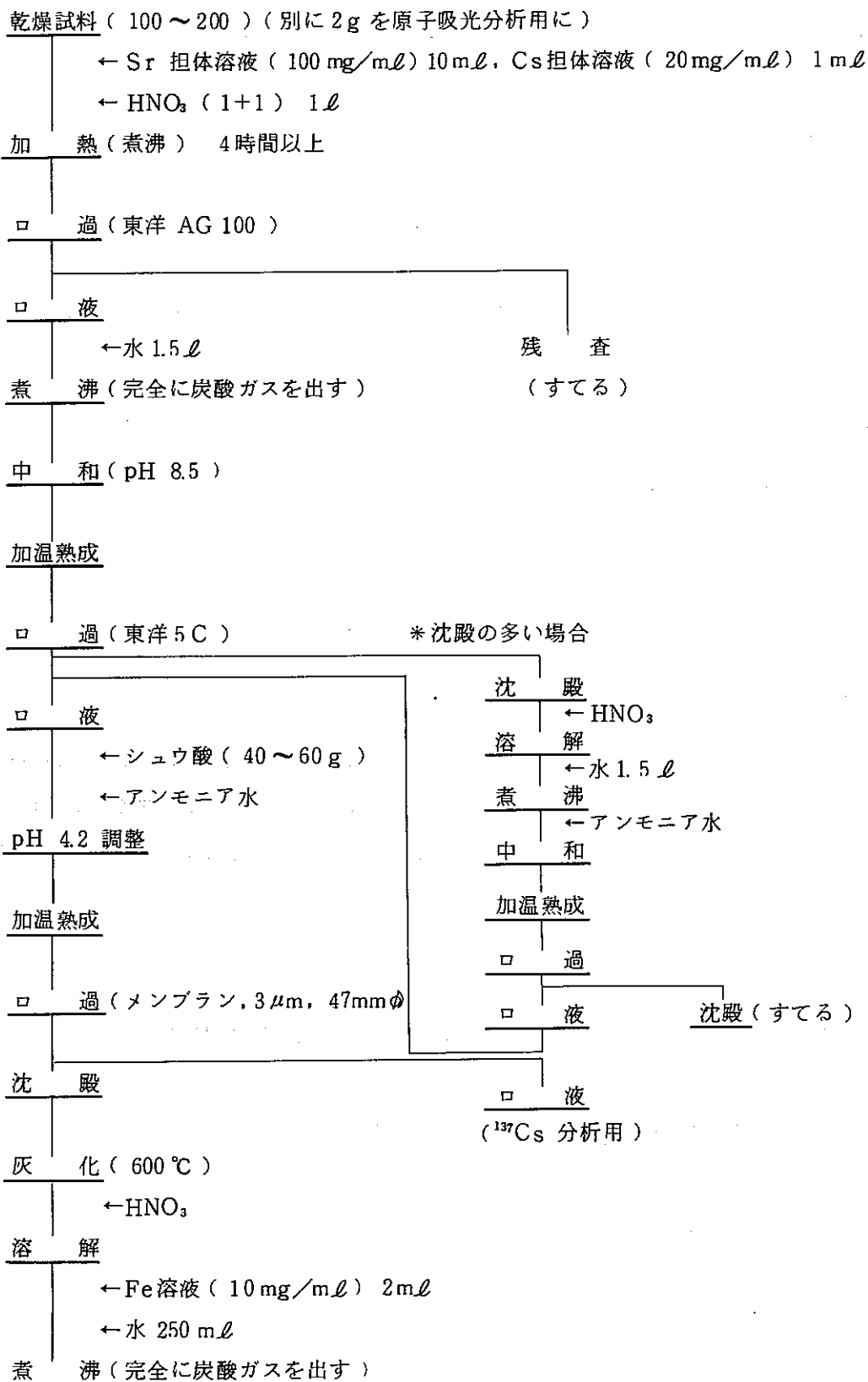
本法は ^{90}Y を ^{90}Sr からミルクキングに測定するので ^{89}Sr の定量には用いられない。

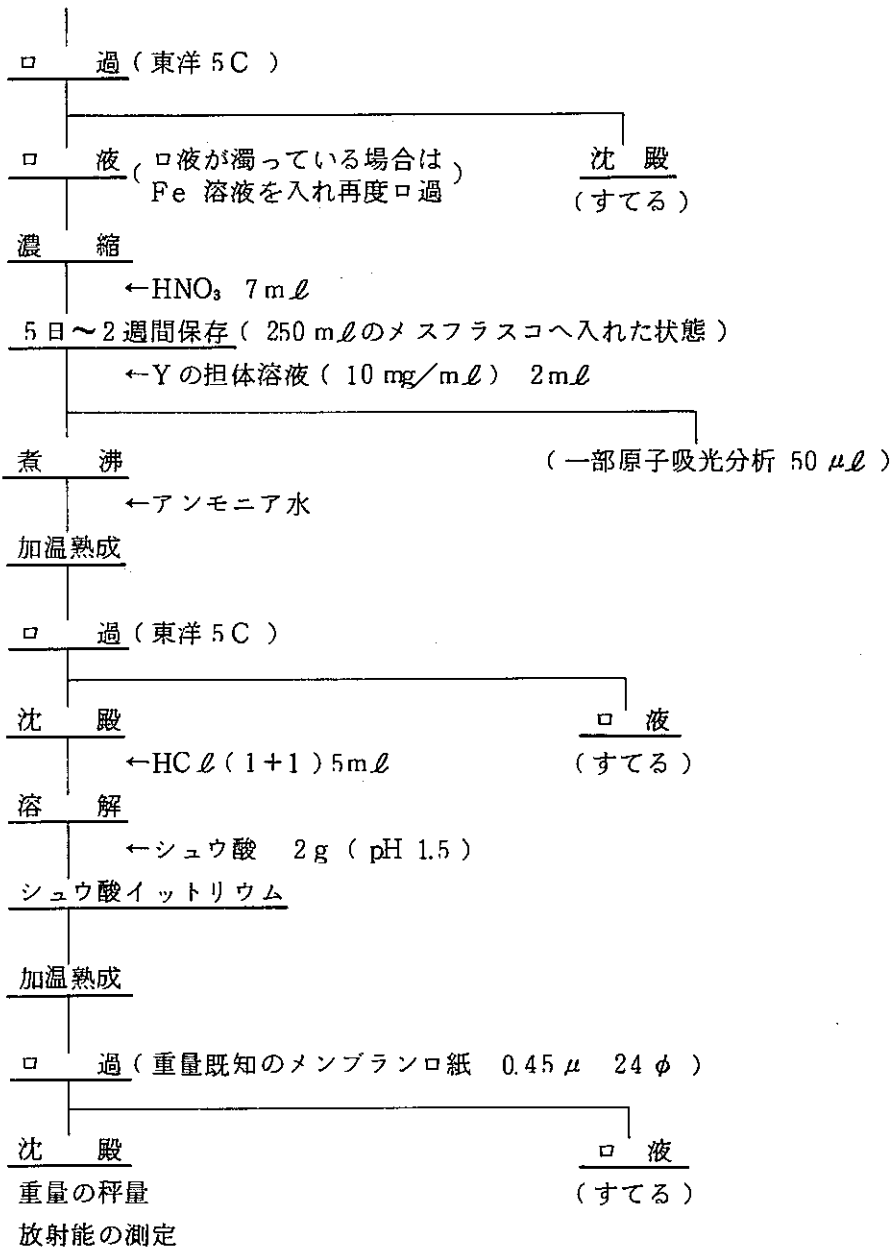
^{89}Sr の分析は次の文献に従うものとする。

HASL-300 "procedures manual" NYO-4700 (1972)

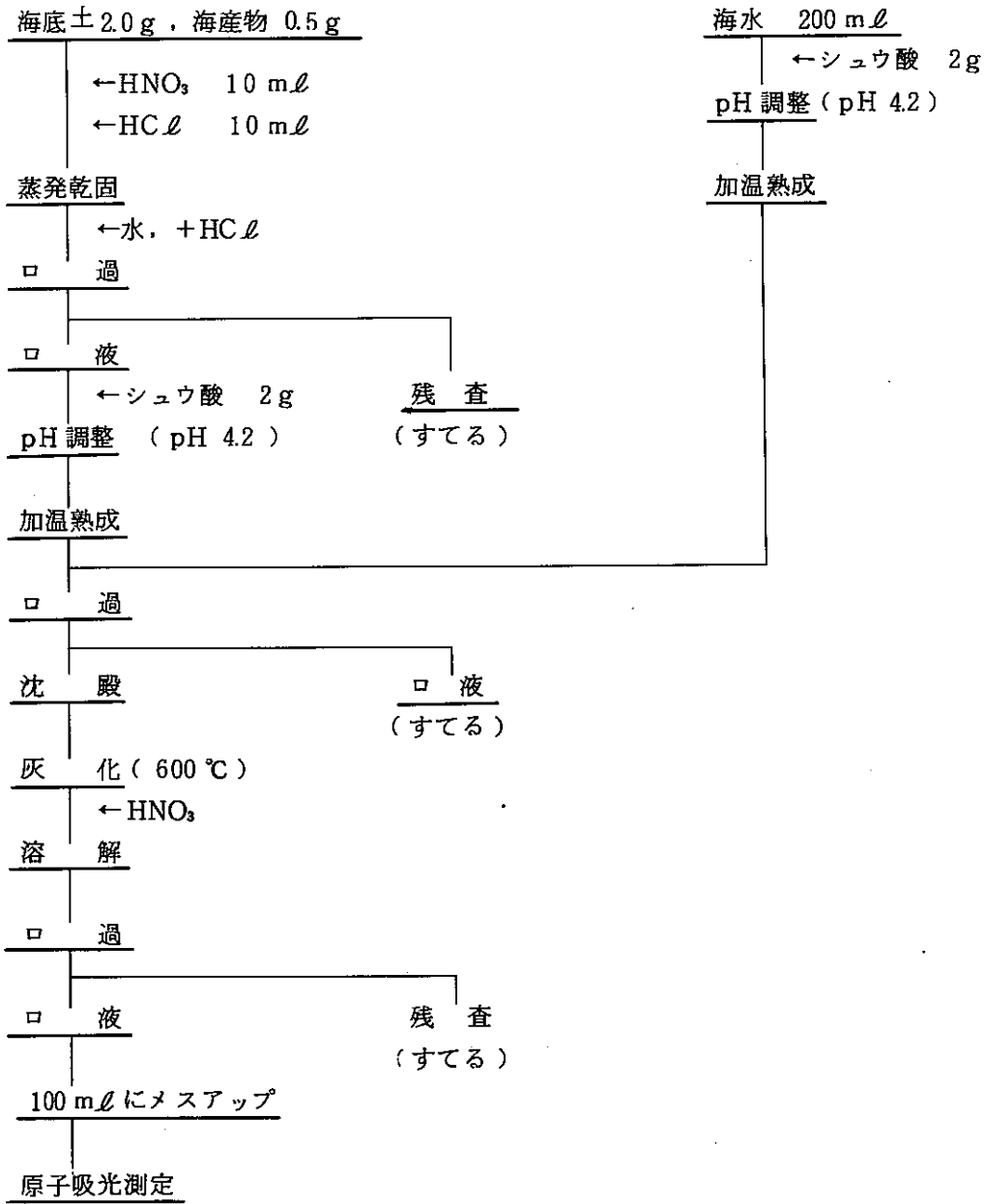
E-Sr-02-01~12

8. 工程図





原子吸光分析用前処理



海底中の ^{95}Zr - ^{95}Nb の分析法

本法は「Ge(Li)検出器を用いた γ 線スペクトロメトリ」
(40-221-55-GELI-01(1979))によるものとする。

海底土中の放射性ルテニウムの分析法

1. 要 旨

本法は土試料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、アルミニウム吸収板で ^{103}Ru 、 ^{106}Ru の β 線を選別して β 計測を行ないそれぞれを定量する方法である。

2. 適用範囲および精度

本法は試料中に 2 pCi 以上の ^{106}Ru または ^{103}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いずれも約 20 % である。

3. 試薬および装置

試 薬

- 1) Ru 担体溶液 (約 10 mg Ru/mℓ) ; 塩化ルテニウム ($(\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ 約 45% Ru) 2 g を 1 M 塩酸 100 mℓ に溶解する。
- 2) 硝 酸
- 3) 水酸化ナトリウム溶液; 6 M
- 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-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
- 2) 比色計
- 3) スライダック; 100 V 10 A
- 4) マントルヒータ; 100 V 300 W
- 5) エアーポンプ; 最大流量 200 mℓ/min 程度
- 6) 流量計; 20 ~ 200 mℓ の範囲で可変のもの
- 7) 蒸留フラスコ; 300 mℓ, 200 °C 温度計付き

4. 安 全

ルテニウムの酸化蒸留は必ずフード内で実施する。

塩酸、硝酸、水酸化ナトリウム溶液、あるいは水酸化カリウム溶液などの皮ふ、眼への飛散または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

過マンガン酸カリウムおよび過ヨウ素酸カリウムなど強い酸化剤の取扱いは十分注意する。
ドライアイスによる凍傷や、ドライアイス-アルコール液の引火に十分注意する。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 海底土 50 g をコニカルビーカ (500 mℓ) 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ファイバーフィルターでろ別し、残渣は水で 50 mℓ ずつ 3 回洗浄し、洗液は主液に合併し加熱濃縮する。	3) 濃縮液量は 50 mℓ 程度とする。
4) 蒸留フランクを組み立てる。	
5) NaOH (6N) 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℃ に冷却して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 10 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は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る。	7) 送気流は流量計のコックで調整する。
8) 蒸留フラスコ内の液温を 110℃ 位に保つように電圧を調節する。	
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℃ に保つ。
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。	

操 作	備 考
12)先の溶液から5 mℓを正しくとり、別のメスフラスコ(50 mℓ)に入れてKIO ₄ -KOH 溶液5 mℓを加えて水で正しく50mℓにする。	12)メスフラスコにあらかじめ水約10mℓを加えておく。
13)水を対照液とし波長400 mμ、スリット巾0.1 mmで比色する。	13)Ru担体溶液1 mℓを正しく50 mℓに希釈した希釈溶液から別のフラスコ(50 mℓ)に5 mℓをとり、Na OH(6N)3mℓ及び水10mℓを加えこれにKIO ₄ -KOH 溶液5 mℓ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)の残りの溶液をビーカー(100 mℓ)に移し、メスフラスコを水で洗浄し洗液もビーカーに加える。	
15)メチルアルコール2~3 mℓを加え、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。	16)メンブランフィルターはアルコールに溶ける。
17)放冷後メンブランフィルターを用いて吸引ろ過する。	17)孔径1.2 μまたは3.0 μのものを用いる。
18)沈殿を水で10mℓずつ5回洗浄する。	
19)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(2.5 mg/cm ²)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する。さらに厚さ(48 mg/cm ²)のアルミニウム吸収板をのせて再度放射能を測定する。	19)アルミニウム吸収板の厚さは必ずしも2.5 mg/cm ² および48 mg/cm ² に限らないが厚さが異なる場合は外部吸収補正係数f ₁ 、f ₂ 、f ₃ を計算しておかなければならない。
Aℓ 2.5 mg/cm ² の count 数をC ₁ 、バックグラウンドをB ₁ Aℓ 48 mg/cm ² の count 数をC ₂ 、バックグラウンドをB ₂ として6計算に従って ¹⁰⁶ Ru、 ¹⁰³ Ru量を算出する。	

6. 計 算

$$^{106}\text{Ru} (\text{pCi/kg}) = \left[\left(\frac{C_2}{t_2} - \frac{B_2}{t_{B_2}} \right) \pm \sqrt{\frac{C_2}{t_2^2} + \frac{B_2}{t_{B_2}^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{f_2}{2.22} \\ \times \frac{1}{D_6} \times \frac{1}{0.9}$$

$$^{103}\text{Ru} (\text{pCi/kg}) = \left[\left\{ \left(\frac{C_1}{t_1} - \frac{B_1}{t_{B_1}} \right) f_1 - \left(\frac{C_2}{t_2} - \frac{B_2}{t_{B_2}} \right) \frac{f_1 f_2}{f_3} \right\} \pm \right. \\ \left. \sqrt{\left(\frac{C_1}{t_1^2} + \frac{B_1}{t_{B_1}^2} \right) f_1^2 + \left(\frac{C_2}{t_2^2} + \frac{B_2}{t_{B_2}^2} \right) \left(\frac{f_1 \cdot f_2}{f_3} \right)^2} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{D_3} \times \frac{1}{0.9}$$

ここで

- C_1 : 2.5 mg/cm² の Al 吸収板を用いた時の count 数
 C_2 : 50.5 mg/cm² の Al 吸収板を用いた時の count 数
 f_1 : 2.5 mg/cm² の Al 吸収板での Ru 103 の吸収補正係数 (理論値 1.503)
 f_2 : 2.5 mg/cm² の Al 吸収板での Rh 106 の吸収補正係数 (理論値 1.156)
 f_3 : 50.5 mg/cm² の Al 吸収板での Rh 106 の吸収補正係数 (理論値 1.007)
 B_1 : 2.5 mg/cm² の Al 吸収板のバックグラウンド計数值
 B_2 : 50.5 mg/cm² の Al 吸収板のバックグラウンド計数值
 t_1 : C_1 の計数時間 (分)
 t_2 : C_2 の計数時間 (分)
 t_{B_1} : B_1 の計数時間 (分)
 t_{B_2} : B_2 の計数時間 (分)
 E : 測定器の計数効率 (%)
 R : 回収率 (%) = 操作 13) の備考参照
 W : 試料の使用量 (kg)

D_3, D_6 : 試料採取から分析完了までの期間内における ^{106}Ru 、または ^{103}Ru の減衰補正
 (^{106}Ru : 367 日, ^{103}Ru : 30 日)

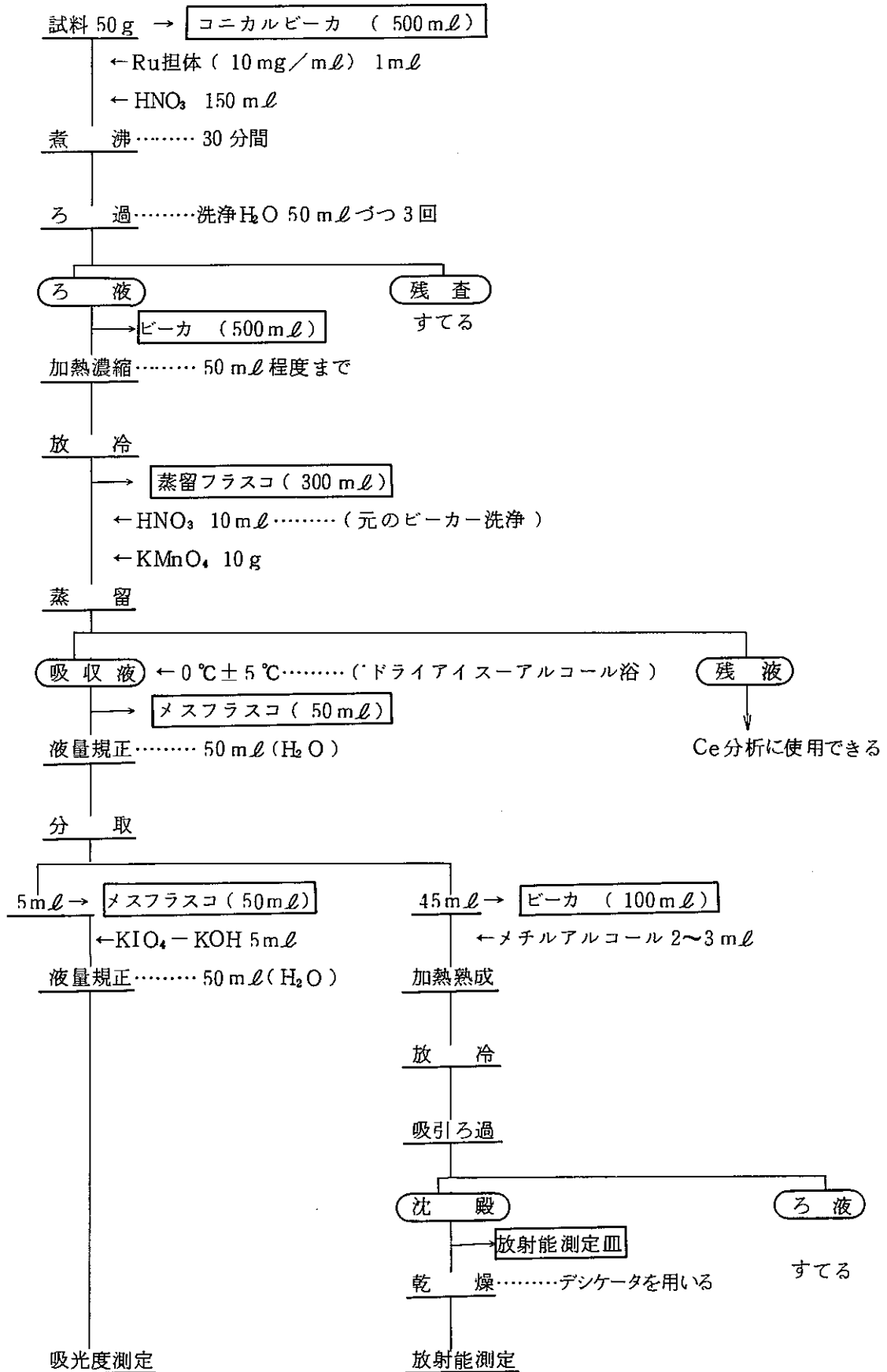
7. 説明と文献

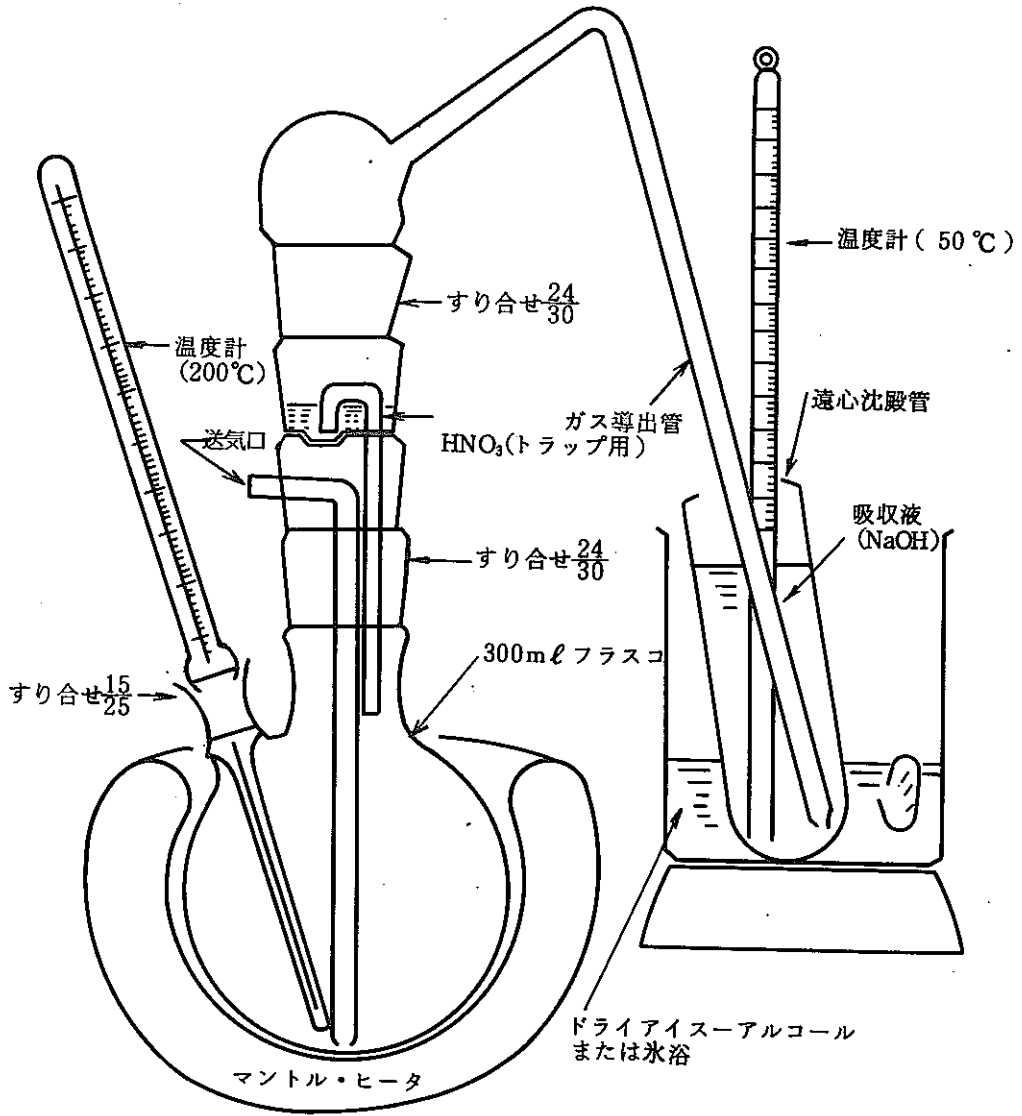
この方法は次の文献(1)~(3)を参考に検討して開発したものであるが、他の揮発性元素 (T_C , O_S 等) も混入する可能性があるので冷却期間の短い使用済燃料の分析には用いられない。外部吸収の補正法は文献(9)を参照されたい。

文 献

- (1) USAEC, NYO-4700 (HASL) E-Ru-01-01~04
- (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
- (10) 山県 登; “環境放射能測定法”(1969) 共立出版

8. 工程図





蒸留装置

海底土・海岸砂中の¹³⁷Cs分析法

本法は「Ge(Li)検出器を用いたγ線スペクトロメトリ」(40-221-55-GELI-01(1979))
によるものとする。

海底土中の放射性セリウムの分析方法

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、シュウ酸塩として沈殿を生成して大部分の他元素を除き、硝酸溶液としてTBP抽出及び硝酸、過酸化水素により逆抽出を行なう。これを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。

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¹⁴⁴Ce および ¹⁴¹Ce 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。

3. 試薬および装置

試 薬

- 1) Ce 担体溶液 (10 mgCe/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 mgLa/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) 硝酸 (2 + 1)
- 4) 塩酸
- 5) シュウ酸
- 6) シュウ酸アンモニウム
- 7) 過酸化水素水
- 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 ℓ 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、内径 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

- 2) 遠心分離器：250 mℓ用遠心沈殿管 4コ掛け。
3) 吸収板：純銅板約 200 mg/cm² の厚さのもの。

4. 安全

塩酸，硝酸，過酸化水及びアンモニア水などの皮ふ，眼への飛散又は濃厚ガスの吸入などのないよう注意すること。

使用済みTBPはCe(IV)，臭素酸ナトリウムおよび硝酸等酸化剤が混入しているため水で洗ったのち冷暗所に保管する。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料 50g をコニカルビーカー(1ℓ)に採取し，Ce担体溶液1mℓ，La担体溶液 3 mℓを加える。	
2) HNO ₃ 250 mℓ を加える。	2) 注意して加える。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) H ₂ O ₂ 40 mℓを加えて放置する。	3) H ₂ O ₂ は20 mℓ ずつ2回にわけて加える。 放置時間は試料にもよるがCeを十分浸出させるためには一週間放置することがのぞましい。
4) 砂浴上で30分間煮沸する。	
5) プフナー漏斗にグラスファイバろ紙を置き吸引ろ過する。	5) ろ過は溶液が温かいうちにする。洗浄は洗液の色がなくなるまで行なう。
6) ろ液と洗液を合せ，砂浴上で加熱濃縮する。	6) ろ過後の溶液は十分かくはんしてから加熱する。溶液は約100 mℓとする。
7) NaOH(10%)溶液を用いて中和し，pHを約7にしたのちHNO ₃ を加えて微酸性とする。	7) 溶液100 mℓにつきHNO ₃ 1 mℓを加える程度がよい。
8) シュウ酸10g およびシュウ酸アンモニウム10gを加えよくかき混ぜてシュウ酸塩を沈殿させ，加熱熟成させたのち放冷する。	8) pHは約1.5とする。 シュウ酸塩を十分に熟成する必要があるので，一夜放置してもよい。

操 作	備 考
9) 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ろつぼに入れ、乾燥させる。	
10) 電気炉を 700 $^{\circ}$ C に予熱しておき、これにろつぼを入れ 1~2 時間灰化する。	
11) 焼成した沈殿をビーカー(200 mL)に移し、ろつぼは HNO ₃ で 5 mL ずつ 2 回洗い洗液はビーカーに入れる。HNO ₃ 10 mL をビーカーに加え沈殿を溶かす。	
12) H ₂ O ₂ 5 mL を加え煮沸する。液が透明になるまで繰り返す。	12) 乾固したときは HNO ₃ 、H ₂ O ₂ を加え溶かす。
13) 分液ロート(100 mL)に移し、ビーカーは NaBrO ₃ 溶液 5 mL ですすぎ分液ロートに合わせる。	
14) 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認のち捨てる。	14) 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。
15) 有機相に HNO ₃ (2+1) 20 mL と NaBrO ₃ 溶液 2 mL を加え、ふりまぜて洗浄する。洗浄は 2 回行ない洗液は捨てる。	15) 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。
16) 有機相に HNO ₃ (2+1) 20 mL と H ₂ O 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ー(200 mL)に集める。	16) 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。
17) 逆抽出液を砂浴上で乾固し、HNO ₃ 10 mL、H ₂ O 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。	
18) 砂浴からおろし、温かいうちに H ₂ O ₂ 3 滴と HC ℓ 10 mL を加え完全に溶解する。	
19) あらかじめ HC ℓ で洗浄した陰イオン交換カラムに溶液をとおり、流れ出る溶液を別のビーカー(200 mL)に集める。H ₂ O ₂ 1 滴を含む HC ℓ 20 mL で 2 回に分けて洗浄し、洗液もビーカーに受ける。	19) 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。
20) 流出液は砂浴上で乾固し、操作 14) と同様に HNO ₃ 、H ₂ O ₂ を加え乾固をくりかえす。	

操 作	備 考
21) 残査にH ₂ O ₂ 3滴とHNO ₃ 5mℓを加え完全に溶解したのち、HIO ₃ 溶液 20mℓ、NaBrO ₃ 溶液 5mℓを順次加え、黄色のCe(IO ₃) ₄ の沈殿を生成させる。	21) 溶けないときはH ₂ O ₂ を加え煮沸する。煮沸後HIO ₃ 溶液を加える。
22) 砂浴上でか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。	22) 沈殿の成熟を十分に行なわないとろ過されにくい。
23) あらかじめ秤量したろ紙(5C)またはメンブランフィルタ(3μm)を内径16mmのろ過棒にセットし吸引ろ過する。	
24) 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5mℓずつ3回洗浄し、さらに水10mℓで洗浄する。	
25) 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引いて沈殿の重量を求める。	
26) 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。さらに銅吸収板をのせ、放射能を測定する。6.計算に従って放射性セリウムの量を求める。	26) ¹⁴¹ Ceのβ線を通過させない厚さの銅板を使用する。 (約200mg/cm ²)

6. 計 算

$${}^{144}\text{Ce}(\text{pCi/kg}) = \left[\left(\frac{C_2}{t_2} - \frac{B_2}{t_{B_2}} \right) \pm \sqrt{\frac{C_2}{t_2^2} + \frac{B_2}{t_{B_2}^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{100}{W} \times \frac{f}{2.22} \times \frac{1}{D}$$

$${}^{141}\text{Ce}(\text{pCi/kg}) = \left[\left(\frac{C_1}{t_1} - \frac{B_1}{t_{B_1}} \right) - \left(\frac{C_2 f}{t_2} + \frac{C_2 f f_{s1}}{t_2} - \frac{B_2}{t_{B_2}} \right) \right.$$

$$\left. \pm \sqrt{\frac{C_1}{t_1^2} + \frac{B_1}{t_{B_1}^2} + \frac{C_2 f}{t_2^2} + \frac{C_2 f f_{s1}}{t_2^2} + \frac{B_2}{t_{B_2}^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{100}{f_{s2}}$$

ここで

C₁ ; 銅吸収板をのせない時の計数値C₂ ; 銅吸収板をのせた時の計数値B₁ ; 銅吸収板のない時のバックグラウンド計数値B₂ ; 銅吸収板をのせた時のバックグラウンド計数値t₁ ; C₁の計数時間(分)

- t_2 ; C_2 の計数時間 (分)
 t_{B_1} ; B_1 の計数時間 (分)
 t_{B_2} ; B_2 の計数時間 (分)
 f ; 銅板による ^{144}Pr の β 線の吸収補正係数 (200 mg/cm^2 のとき 2.04)
 f_{s_1} ; ^{144}Ce の自己吸収補正係数 (実験によって求める)
 f_{s_2} ; ^{141}Ce の自己吸収補正係数 (実験によって求める)
 E ; 測定器の計数効率 (%)
 R ; 回収率 (%) (= ヨウ素酸セリウム沈殿の正味重量 $\text{mg} \times 1.668$)
 W ; 試料の使用量 (kg)
 D ; 試料採取から分析完了までの期間における ^{144}Ce , ^{141}Ce の減衰補正
 (^{144}Ce の $\tau = 285$ 日, ^{141}Ce の $\tau = 32.5$ 日)

7. 解説と文献

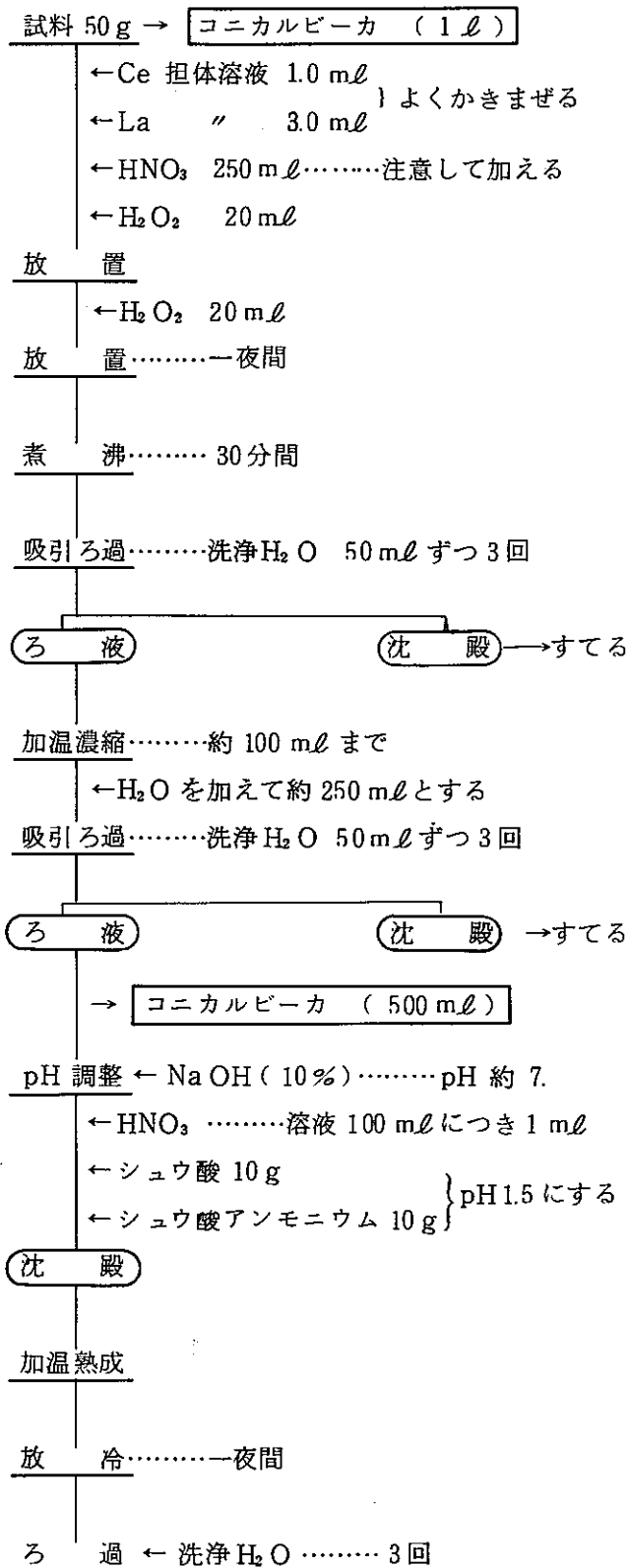
この方法は従来の MIBK による抽出法または TBP による Ce (IV) の抽出法を簡素化し改良したものである。Ce (IV) の抽出については文献(1), (2)に示されている。

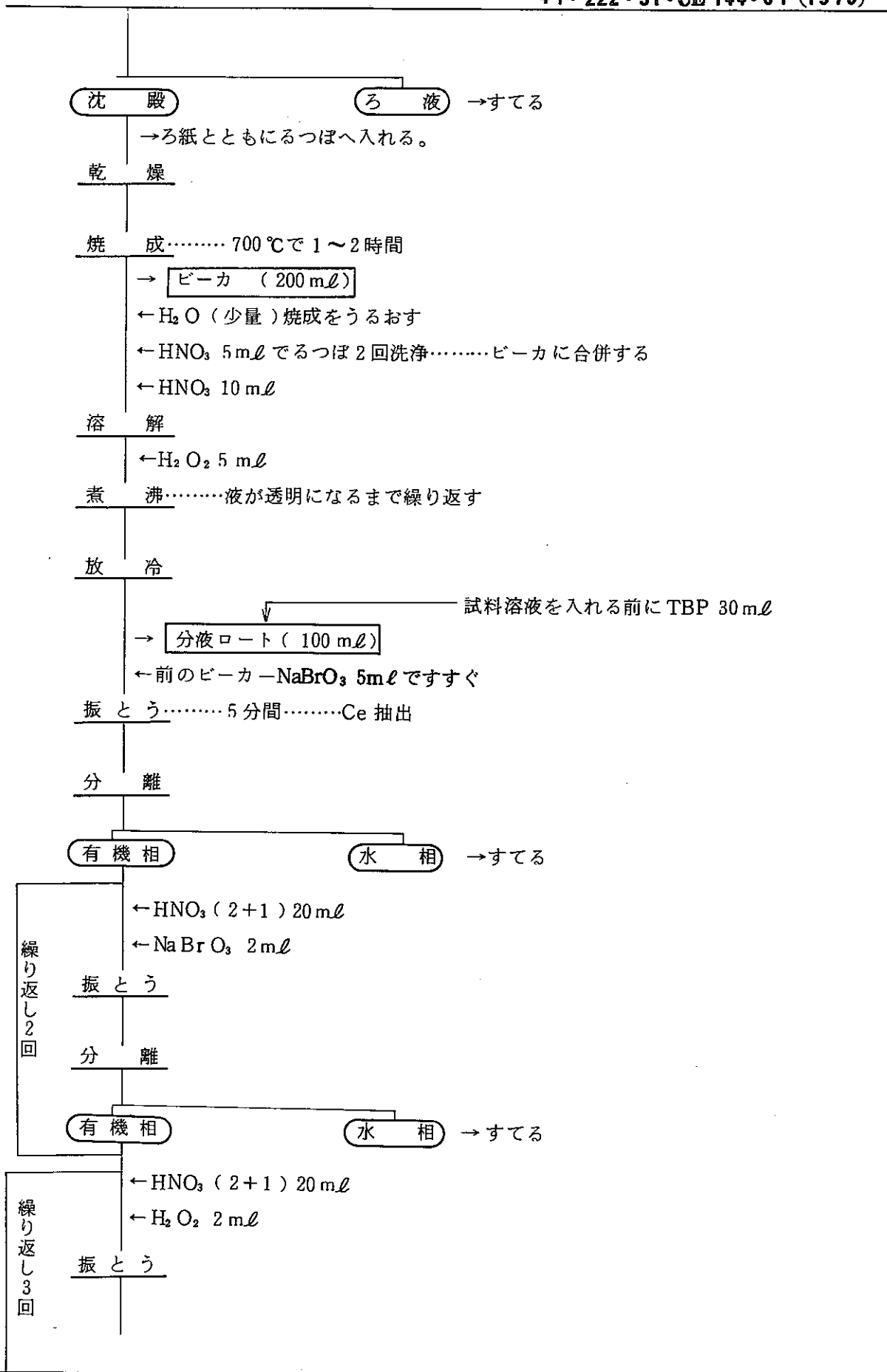
Ce (IV), 臭素酸ナトリウム, および硝酸はいずれも強酸化剤であるから使用済の TBP は水洗したのち, 有機廃液溜に入れる。水洗をおこたると自然発火等不慮の事故の原因となるので注意を要す。

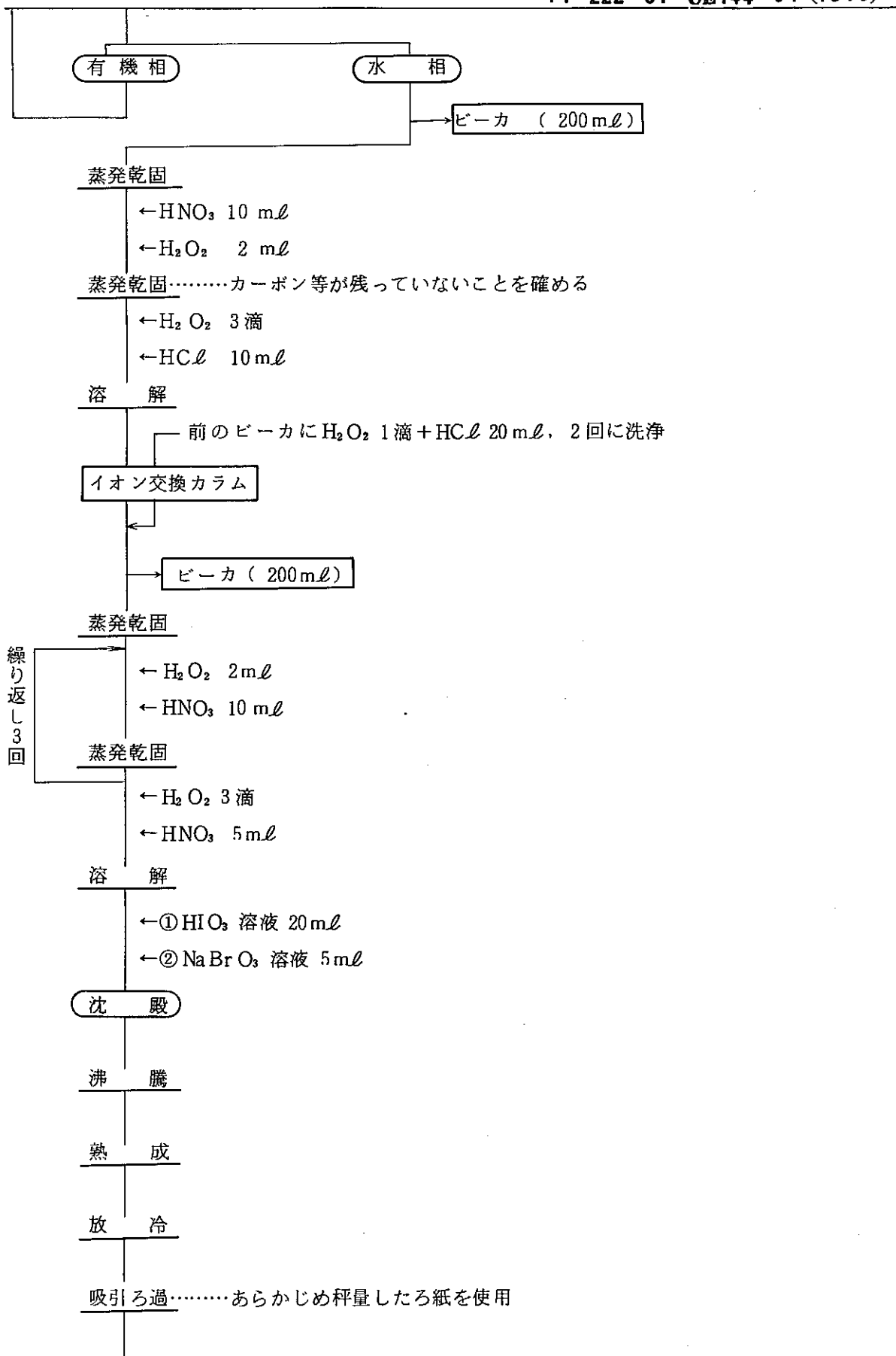
文 献

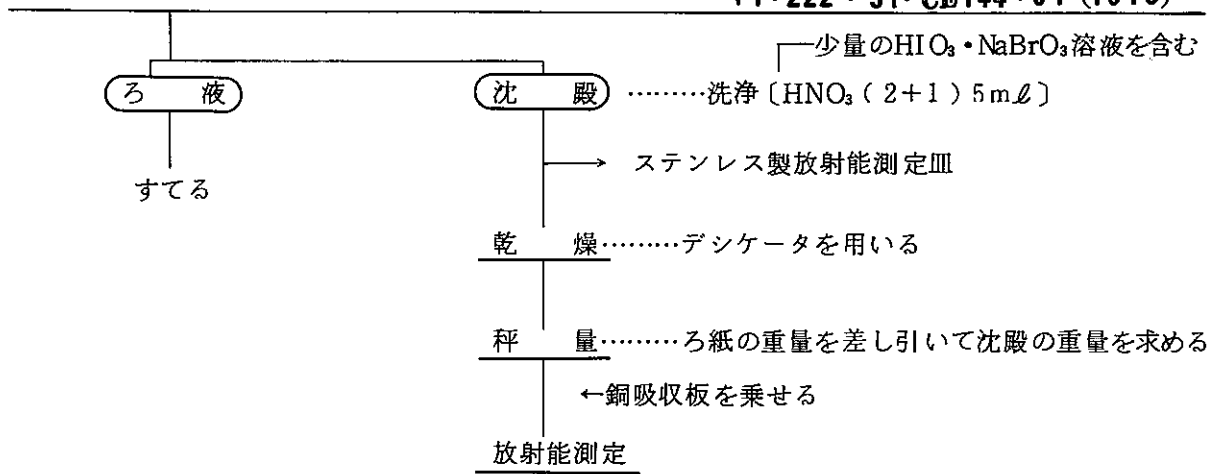
- (1) J. C. Warf, J. Am. Chem. Soc. 71, 3257~8 (1949)
- (2) 大和他, 日本原子力学会 47 年年会 (東海大学)
要旨集第 II 分冊 I - 7 (P. 109)
- (3) PG-Report 205 (W) "Analytical Method for Reactor Fuel Processing and Effluent Treatment Plant Solutions"
- (4) 木村他, 分析化学 6, 719~723 (1957)
- (5) 塩崎・背戸, 原安協・化学分科会分析法マニュアル
"海水中の放射性セリウ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

8. 工程図









海底土・海砂および土壌中の^{239, 240}Puの分析法

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。

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 以上を含む土壌、海砂、海底土試料に適用する。この場合、試料50gを用い15時間計測したときの誤差は約30%である。

3. 試薬・器具

試 薬

- 1) ²³⁶Pu溶液：10dpm/ml (正確に1mlを電着し当該検出器で測定しdpmを求めておく。)
- 2) 硝酸、(1+1)、(3+2)
- 3) 塩酸(7+3)
- 4) 硫酸(1+19)
- 5) アンモニア水(1+1)
- 6) 過酸化水素水
- 7) 過塩素酸
- 8) メチルレッド指示薬：メチルレッド100mgをアルコール100mlに溶解する。
- 9) オクチルアルコール
- 10) 容離液(イまたはロ)
 - イ) ヨウ化水素酸-塩酸混合溶液(HI：0.1M, HC1：8M)ヨウ化水素酸(50%)136mlと塩酸708mlを混合し水で正確に1ℓとする。
 - ロ) フッ化水素酸-硝酸混合溶液(HF：0.01M, HNO₃：0.4M)フッ化水素酸(46%)0.5mlと硝酸60mlを混合し水で正確に1ℓとする。
- 11) 陰イオン交換樹脂；(イ)ダイヤイオンSA#100(100~200 mesh)または(ロ)Dowex 1×8(100~200 mesh)をコンデショニング(Conditioning)する。
 1. 樹脂500mlを3ℓのビーカーに入れ、2ℓの水を加えよく攪拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄をデカンテーションにより除く。この操作を3回繰返す。
 2. 水酸化ナトリウム溶液(120g NaOH/ℓ)を1ℓ加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 3. 1ℓの水を加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 4. 塩酸(1+1)2ℓを加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。

5. 1.の要領で樹脂を水洗する。
6. 水に浸したまま保存する。
7. 使用直前に樹脂 10mℓを図1のカラムにつめ、水 10CV、硝酸(3+2) 10CVを流す。

器具

- 1) イオン交換用カラム 図1
- 2) 電着セル：図2
- 3) 電着板：厚さ1mm、直径24mmのステンレス(SUS 32)製
- 4) 電着装置
- 5) シリコン半導体検出器(有効面積 450mm²)
- 6) 検出器用真空容器
- 7) 波高分析器

4. 安全

フッ化水素酸、塩酸、硝酸あるいはアンモニア水などの皮ふ、眼への飛散または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料 50 g 正確にコニカルビーカ(1ℓ)に採取し ²³⁶ Pu 標準溶液を正確に 0.1 mℓ加える。	1) 土壌試料に草木の根が含まれている場合は適宜電気炉で焼く(550℃以下、1時間)
2) HNO ₃ を泡が出なくなるまで滴加する。	2) 発泡が激しい場合オクチルアルコールを滴加する。
3) HNO ₃ (1+1) 300 mℓを加える。	
4) 30分間煮沸したのち、冷えないうちろ紙でろ過する。砂を水で3回以上洗浄しビーカ 500 mℓに受ける。	4) GA 100 グラスファイバーろ紙を用いる。
5) 溶液がシロップ状になるまで濃縮後、HNO ₃ (3+2) 200 mℓで加温溶解する。	5) 蒸発しすぎて溶けない場合は、H ₂ O ₂ 1 mℓを加え温める。
6) 冷却後、ろ紙(5A)でろ過しビーカ(300 mℓ)に受ける。	
7) 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以下で通す。	
8) HNO ₃ (3+2) 30 mℓつつ3回、HC 1(5+1) 50 mℓつつ4回順次カラムを洗浄する。	

操 作	備 考
<p>9) 溶離液 40mℓを通しプルトニウムを溶離する。</p> <p>10) 流出液はビーカ (50 mℓ) に受け蒸発乾固する。</p> <p>11) HClO_4 , 5 滴を加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。</p> <p>12) H_2SO_4 (1+19) 10 mℓ 加え加温溶解する。</p> <p>13) 冷却後メチルレッド指示薬 (溶液) を 1 滴 , 滴加する。</p> <p>14) メチルレッドの赤色が黄色に変色するまでよく攪拌しながらアンモニア水 (1 + 1) を滴加する。</p> <p>15) よく攪拌しながら溶液が赤色に変色するまで H_2SO_4 (1+19) を滴加する。赤色を呈したのちさらに 3 滴過剰に H_2SO_4 (1+19) を滴加する。</p> <p>16) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカを水で洗い、洗液も加える。</p> <p>17) 白金電極の先が電着液につかるようにし、電着装置にセットする。DC 1A で 2 時間以上通電する。</p> <p>18) 2 滴のアンモニア水 (1 + 1) を滴加し、さらに 1 分間通電する。</p> <p>19) 装置からセルを外し、電解液を捨てる。セルの内側をよく水洗したのち、電着板を取り出す。</p> <p>20) 電着板を水でよく洗い乾燥後、電熱器上で 5 分間電着板を赤熱する。</p> <p>21) あらかじめ校正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プルトニウムを測定する。測定時間は 15 時間以上行なう。</p> <p>22) 標準プルトニウム線源と同じチャンネル範囲の計数 (S_1 , S_2) を読みとり計算する。データの読み出しは組込のプリンタで行なう。</p> <p>23) 次式に従ってプルトニウムを定量する。</p>	<p>9) 精密な分析を行なう場合は溶離液口 (HI-HC 1) を用い石英ビーカに受ける。</p> <p>15) この操作で溶液の pH が 2.0 となる。</p> <p>16) 電着セルを図 2 に示す。</p> <p>21) 波高分析器は ^{236}Pu , ^{238}Pu , ^{239}Pu の標準線源で校正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をあらかじめ 15 時間以上測定しておく。(B_1 , B_2)</p> <p>22) 波高分析器のマニュアル参照</p>

6. 計 算

$${}^{239,240}\text{Pu} \text{ (pCi/kg)} A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22} \cdot \frac{1}{W}$$

$$\sigma A = A \cdot \sqrt{\frac{S_1 t_b^2 + B_1 t^2}{(S_1 t_b - B_1 t)^2} + \frac{S_2 t_b^2 + B_2 t^2}{(S_2 t - B_2 t)^2} + \left(\frac{\sigma K}{K}\right)^2}$$

$$Y = \frac{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}}{\frac{f}{100} \cdot K} \cdot 100$$

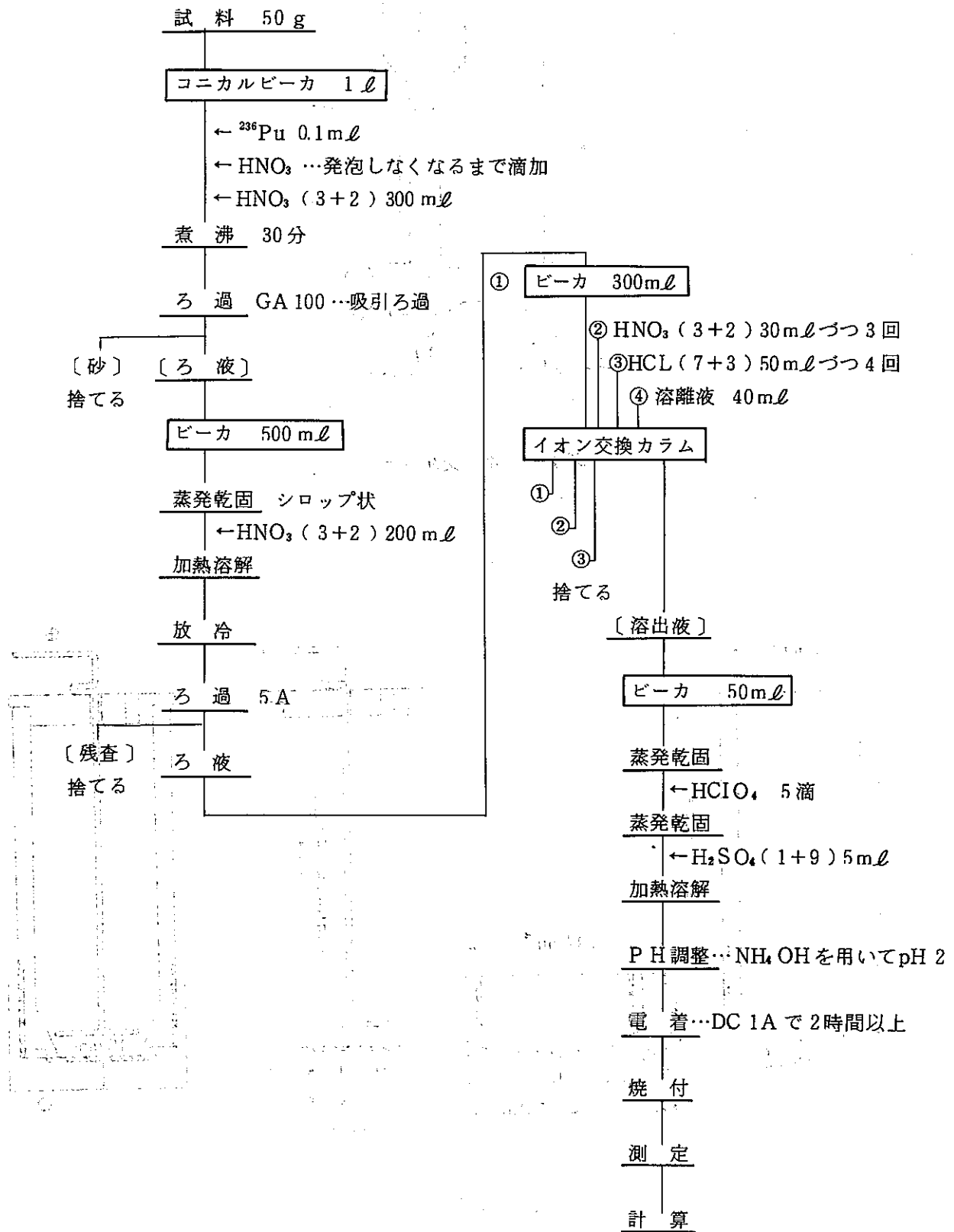
ここで

- A : Pu-239, 240放射能濃度 (pCi/kg)
 σA : Pu-239, 240放射能濃度の誤差 (pCi/kg)
 K : スパイクしたPu-236量 (dpm)
 σK : スパイクしたPu-236量誤差 (dpm)
 t : 試料測定時間 (分)
 t_b : B.G.測定時間(分)
 S_1 : 試料測定におけるPu-239, 240チャンネル計数値 (counts)
 S_2 : 試料測定におけるPu-236チャンネル計数値 (counts)
 B_1 : B.G.測定におけるPu-239, 240チャンネル計数値 (counts)
 B_2 : B.G.測定におけるPu-236チャンネル計数値 (counts)
 Y : 回収率 (%)
 f : 計数効率 (%)
 W : 試料量 (kg)

7. 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(3), 449 (1971)
- (3) 長沢, 坏; 原燃公社東海事業所資料, No 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)
- (4) 阪上正信, 今井利夫, 第15回日本放射線影響学会 (1972, 1A-21)

7. 工程図



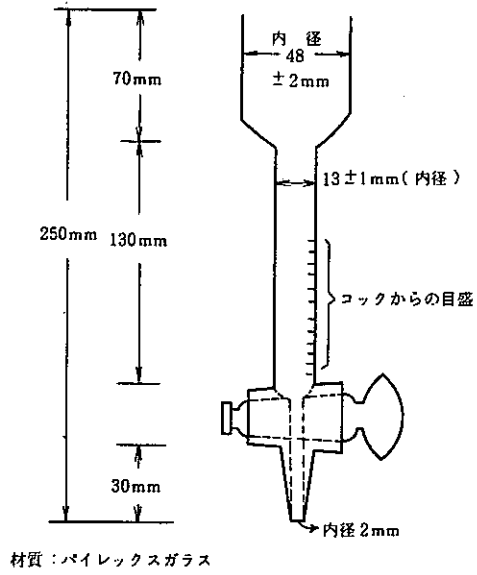


図1 イオン交換カラム

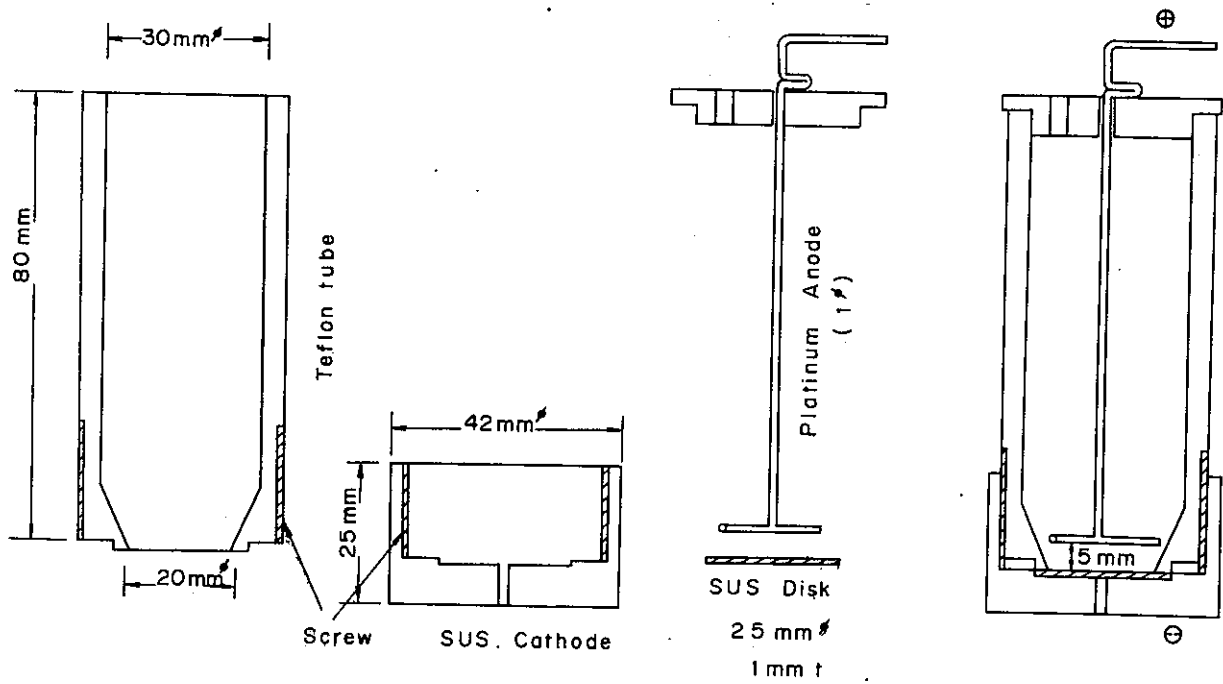


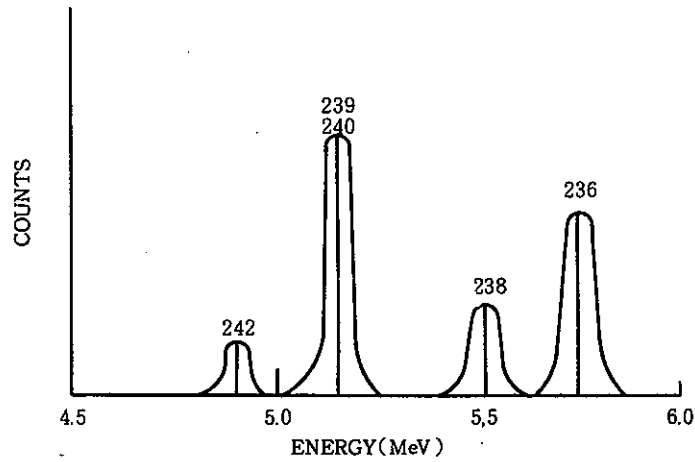
図2 電着セル

付 録

プルトニウム同位体の核データ

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下図のようになる。



プルトニウム α 線スペクトル

核データ

核 種	α 線エネルギー (MeV)	放出率 (%)	半減期 (年)
Pu - 236	5.77	69	2.85
	5.72	31	
Pu - 238	5.50	72	86.4
	5.46	28	
Pu - 239	5.16	73	2.44×10^4
	5.15	15	
Pu - 240	5.17	76	6537
	5.12	24	
Pu - 242	4.90	76	3.9×10^5
	4.86	24	

魚貝類の採取および前処理法

1. 要 旨

魚貝類の採取は、魚市場ないし漁業者からの購入とモニタリング船ないしチャーター漁船での漁撈採取を併用して行なう。前処理は洗浄乾燥後灰化する。灰化試料を測定および保存試料とする。

2. 前処理に要する器具

- 1) 天秤：最大秤量 10 kg，感量 1 g 程度のものと，最大秤量 3 kg，感量 0.1 g 程度のもの。
- 2) ステンレスバット
- 3) 包 丁
- 4) 乾燥器
- 5) 電気炉：100℃～800℃で温度調節出来るもの。
- 6) 磁製皿
- 7) プラスチック製容器：灰化試料を入れる。

3. 安 全

- 1) 包丁の取り扱いには十分に注意する。
- 2) 電気炉の取り扱いには注意する。
 - a) 周辺には可燃物を置かない。
 - b) 火傷を起こさぬ様に皮手袋を使用する。
 - c) 扉の開閉は重量物であるので注意する。

4. 前処理作業手順

- 1) 採取後，前処理を行なう前に，採取日時，採取場所，種類名等を明記して写真をとっておく（カラー写真が望ましい）。
- 2) 洗浄：通常，洗浄後食する魚種については流水で洗浄する。シラス貝類は洗浄しない。
- 3) 水切り：ざるに入れ十分に水切りを行なう。
- 4) 部分け：シラス，カタクチイワシ等丸ごと食するもの以外は肉，骨，内臓とに分ける。タコ，イカは肉，内臓に分ける。貝類は殻を除去する。その他は，そのまま次の行程に移る。
- 5) 生重量の測定：（試料を磁製皿に入れ）1グラム単位まで秤量する。
- 6) 乾燥：熱風乾燥器中で完全に乾燥するまで行なう。110℃で約48時間行なう。
- 7) 乾重量の測定：1グラム単位まで秤量する。
- 8) 灰化：磁製皿に入った乾燥試料を電気炉中で灰化する。灰化条件は通常 450℃，48時間で行

なう。この条件で灰化が完全でない場合は更に灰化を続行し完全に灰化する。

- 9) 灰分量の測定：0.1グラム単位まで秤量する。
- 10) ラベリング：あらかじめ定めた容器に灰化試料を入れ、試料番号、採取年月日、採取点等を明記したラベルを容器の側面にはりつける。
- 11) 試料の保存：保存試料は定められた保存棚に収納する。

海藻類の採取および前処理法

1. 要 旨

海藻類の採取は魚市場ないし漁業者からの購入により行なう。前処理は洗浄乾燥後灰化する。灰化試料を測定および保存試料とする。

2. 前処理に要する器具

- 1) 天秤：最大秤量 10 kg で感量 1 g 程度のものと最大秤量 3 kg で感量 0.1 g 程度のもの。
- 2) 乾燥器
- 3) 電気炉：100～800℃で温度調節できるもの。
- 4) 磁製皿：直径約 30 cm のもの。
- 5) プラスチック製容器：灰化試料を入れる。

3. 安 全

電気炉の取り扱いには注意する。

- a) 周辺には可燃物を置かない。
- b) 火傷を起こさぬ様に皮手袋を使用する。
- c) 扉の開閉は重量物であるので注意する。

4. 前処理作業手順

- 1) 採取後、前処理を行なう前に、採取年月日、採取場所、種類名等を明記して写真をとっておく。(カラー写真が望ましい)
- 2) 洗浄：バケツの中の水で数回洗浄する。(砂等が完全になくなるまで行なう)
- 3) 部分け：くきの部分を取り除く。
- 4) 生重量の測定：ざるに入れよく水切りをしたのち(試料を磁製皿に入れ)、1グラム単位まで秤量する。
- 5) 乾燥：熱風乾燥器中で完全に乾燥するまで行なう。110℃で約48時間行なう。
- 6) 乾重量の測定：1グラム単位まで秤量する。
- 7) 灰化：磁製皿に入った乾燥試料を電気炉中で灰化する。灰化条件は通常450℃、48時間で行なう。この条件で灰化が完全でない場合は、更に灰化を続行し、完全な灰にする。
- 8) 灰分量の測定：0.1グラム単位まで秤量する。
- 9) ラベリング：あらかじめ定めた容器に灰化試料を入れ、試料番号、採取月日、採取点等を明記したラベルを容器の側面にはりつける。
- 10) 試料の保存：保存試料は定められた保存棚に収納する。

海産生物灰および漁網灰中の全ベータ放射能測定法

本法は「農作物中の全ベータ放射能測定法」(41・162・58・BETA・01(1975))に準ずるものとする。

海産生物灰および魚網灰中の⁹⁰Srの分析法

1. 要 旨

灰試料を硝酸、過酸化水素水および過塩素酸で湿式酸化したのち、シュウ酸塩として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、炭酸塩として精製し、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Fe^{3+} 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をミルクングして、 $(C_2O_4)_3 Y_2 \cdot 9H_2O$ 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. 適用範囲および精度

本法は海産物灰および魚網灰等灰試料の分析に適用する。定量範囲は⁹⁰Sr 2pCi/試料以上でこの場合分析精度は±20%以内である。

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)₂ 121 g を水に溶解して500 mℓにする。
- 2) Ba担体溶液 (10 mg Ba/mℓ) : 結晶塩化バリウムBaCl₂ · 2H₂O 17.8 g をHCℓ(1+11)に溶解して1ℓにする。
- 3) Y担体溶液 (10 mg Y/mℓ) : 塩化イットリウムYCl₃ · 6H₂O 3.447 g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 5.35 g 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 12.1 g を水で溶解して250 mℓにする。
- 6) アンモニア水
- 7) アンモニア水 (1+100), (1+1)
- 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) 6 M酢酸アンモニウム溶液 : 酢酸アンモニウム 116 g を水で溶解して250 mℓにする。

- 14) 6 M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 を水に溶解して 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
- 20) 過酸化水素水
- 21) 過塩素酸

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
- 3) 原子吸光分析器（パーキンエルマー 403 型または日立 508 型）
- 4) 電気炉：自動制御式 1000 °C用
- 5) ハンディアスピレータ
- 6) ガラスフィルタ（25G-4）

4. 安 全

過塩素酸による湿式酸化の終了点付近では乾固寸前に発火することがあるので抑制剤として硝酸を添加しておくように注意する。過酸化水素水、塩酸、硝酸、水酸化ナトリウム溶液、あるいはアンモニア水などの皮ふ、眼への飛散、または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 灰試料約 20g をコニカルビーカ（1ℓ）に秤りとり、Sr 担体溶液 10 mℓ（Sr とし 1g）を加え、よくかきまぜる。	1) 採取量は正確にはかりとる。
2) HNO ₃ （1+1）100 mℓ を注意して加え、時計皿で蓋をして乾固するまで加熱する。	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。
3) H ₂ O ₂ 20 mℓ を加え、乾固する。残渣が黒いときは HClO ₄ 10 mℓ を加え、乾固する。	3) 抑制剤として硝酸を添加する。
4) 残渣が白くなったら、HCl（1+11）の少量で完全に溶解する。アンモニア水（1+1）を用いて pH を 4.0	4) pHメータを用いる。 溶解した際に浮遊物がある場合

操 作	備 考
～4.2にする。	は、5Aろ紙でろ過する。
5) シュウ酸 30～40 g を加え、はげしく攪拌したのち、pH を再び 4.0～4.2に調整する。数時間～1夜放置し、沈殿を熟成する。	5) シュウ酸を加えると pH が下がる。沈殿が生じないときは、さらにシュウ酸を加え、アンモニア水で pH を 4.2～4.5 に調整する。
6) 沈殿をメンブランフィルタ (孔径 1～3 μ m, 47mm ϕ) でろ過し、シュウ酸アンモニウム溶液 (0.1%) で洗浄する。	
7) 沈殿をろ紙ごと、磁製るつぼに移し、乾燥後、電気炉に入れ 600℃で1時間灰化する。	7) 沈殿量が多いときは、1.5～2時間焼く。
8) 沈殿をHNO ₃ (1+1) 10 m ℓ ずつを用いて溶解し、ビーカー (300m ℓ) に移す。	
9) るつぼの中をHNO ₃ (1+1) で洗浄し、これをビーカーに合わせる。	
10) 水 200 m ℓ と Fe 溶液 (10 mg) を加え煮沸して炭酸ガスを完全に追い出す。	10) pH \approx 8.5
11) アンモニア水を加え中和して、加温熟成する。	
12) この溶液を 5A (11 cm) ロ紙でろ過し、温アンモニア水 (1+100) で数回洗浄する。	
13) このろ液を 100 m ℓ 以下に濃縮し Ba 溶液 2 m ℓ と 6 M 酢酸アンモニウム溶液 2 m ℓ を加える。	
14) アンモニア水と 6 M 酢酸を用い pH 5.0 に調整する。	
15) この溶液を約 60℃ 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 m ℓ を加え沈殿ができるまでガラス棒でビーカーの内壁をこすり、数時間放置する。	
16) 試料をメンブランフィルタ (3 μ m, 47mm ϕ) でろ過し 0.6% 酢酸アンモニウム溶液 10 m ℓ ずつ 3回洗浄する。	
17) る液に水を加え 1000 m ℓ にし NaOH 15 g と Na ₂ CO ₃ 40 g を加え攪拌し加温しながら熟成する。	
18) 数時間放置後ガラスフィルタ (25 G-4) でろ過し 1	

操 作	備 考
<p>%炭酸アンモニウム溶液で 10mℓ ずつ 3 回洗浄したのち、沈殿を別のビーカーに HNO₃ で溶かしこむ。</p> <p>19) 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。</p> <p>20) La, Y, Fe の各担体溶液それぞれ 1mℓ を加え再び煮沸しアンモニア水で中和し熟成後ろ紙 (5C) でろ過し、アンモニア水 (1+100) で 20mℓ ずつ 3 回洗浄し、沈殿をすてる。</p> <p>21) ろ液を砂浴上で加熱しアンモニアを追い出し、HNO₃ 5 mℓ を加え、メスフラスコ (250 mℓ) に移し標線に合せ、5 日～2 週間保存する。</p> <p>22) Y 担体溶液 1 mℓ を正しく加え再び炭酸ガスを追い出し、アンモニア水で中和して加温熟成する。</p> <p>23) 沈殿をろ紙 (5A) でろ過しアンモニア水 (1+100) で十分に洗浄する。</p> <p>24) 沈殿を温 HC 1 (1+1) 5 mℓ で溶解し水を加え 70～100 mℓ にする。</p> <p>25) シュウ酸約 2 g を加えよく攪拌しながら加温熟成する。</p> <p>26) 沈殿をろ過棒でメンブランフィルタを用いる過し水で 10mℓ ずつ 3 回洗浄し、赤外線ランプで乾燥する。</p> <p>27) 試料を低バックグラウンド放射能測定装置で測定する。</p> <p>28) 試料皿および試料の重量を測り Y 担体の収率を求める。</p> <p>29) 操作 21) で分取した試料液を原子吸光装置により所定の条件で安定 Sr 量を求め、回収率を求める。</p> <p>30) 6. 計算に従って ⁹⁰Sr 量を求める。</p>	<p>19) この溶液が黄色の時は中和後 2～3 mℓ の塩酸ヒドロキシルアミン (10%) を加え、クロム酸を還元する。</p> <p>20) pH ≒ 9 ろ液が濁っている場合は溶液を HNO₃ 酸性後 Fe 溶液のみ加えて 20) の操作をくり返す。</p> <p>21) メスフラスコより 50 μℓ を取り 100 mℓ に正しく希釈し原子吸光分析用の試料とする。</p> <p>23) この時刻を記録しておく。⁹⁰Y の減衰の開始時刻である。</p> <p>25) pH 1.5 に調節する。</p> <p>26) あらかじめメンブランフィルタおよび試料皿を測っておく。 (孔径 3 μm)</p> <p>27) バックグラウンドも測定する。 試料測定の終了時刻も記録する。</p> <p>29) 原子吸光装置 (日立 508 型) の条件 波 長 : 4707 Å 光源電流 : 20 mA 燃料ガス : アセチレン 3.5ℓ/min 空 気 15ℓ/min</p>

6. 計 算

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

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 (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

安定Srの回収率は、原子吸光法により全回収Sr量、試料中安定Sr量および試料中Ca量を定量し、次式により算出する。

$$\text{全Sr 回収率} = \frac{\text{全回収Sr量} \times \frac{58.84}{0.232 \times \text{試料中Ca量} + 58.84}}{\text{担体Sr量} + \text{試料中安定Sr量}}$$

原子吸光法でSr量を求める場合、Caの影響があるのでこれを補正する。但し、試料中安定Sr量は添加した担体Sr量に比べ少ない(約1/10以下)なのでこの補正は必要でない。Caの多い試料では上の式で補正をする。この式で用いた係数は、各装置により異なるので注意を要す。

7. 文献と解説

放射性ストロンチウム分析法 科学技術庁 1963年

本法は ${}^{90}\text{Y}$ を ${}^{90}\text{Sr}$ からミルクングし測定するので ${}^{90}\text{Sr}$ の定量には用いられない。

${}^{90}\text{Sr}$ の分析は次の文献に従うものとする。

HASL-300 "Procedures Manual" NYO-4700 (1972)

E-Sr-02-01~12

8. 工程図

灰試料 (約 20 g) (別に 0.5 g を原子吸光分析用に)

← Sr 担体溶液 (100 mg/mL) 10 mL

← Cs 担体溶液 (20 mg/mL) 1 mL

← HNO₃ (1+1) 100 mL

蒸発乾固

← H₂O₂ 30 mL

蒸発乾固 (3回繰り返す)

← 水 700 mL

← HCl

溶解

ろ過 (メンブランフィルタ 8μ 47φ)

ろ液 残渣

← シュウ酸 (30~40 g) すてる

← アンモニア水

pH調整 (pH 4.2)

加温熟成

ろ過 (メンブランフィルタ 3μm, 47mmφ)

沈殿 ろ液 (¹³⁷Cs 分析用)

灰化 (600°C)

← HNO₃

溶解

← Fe 溶液

← 水 250 mL

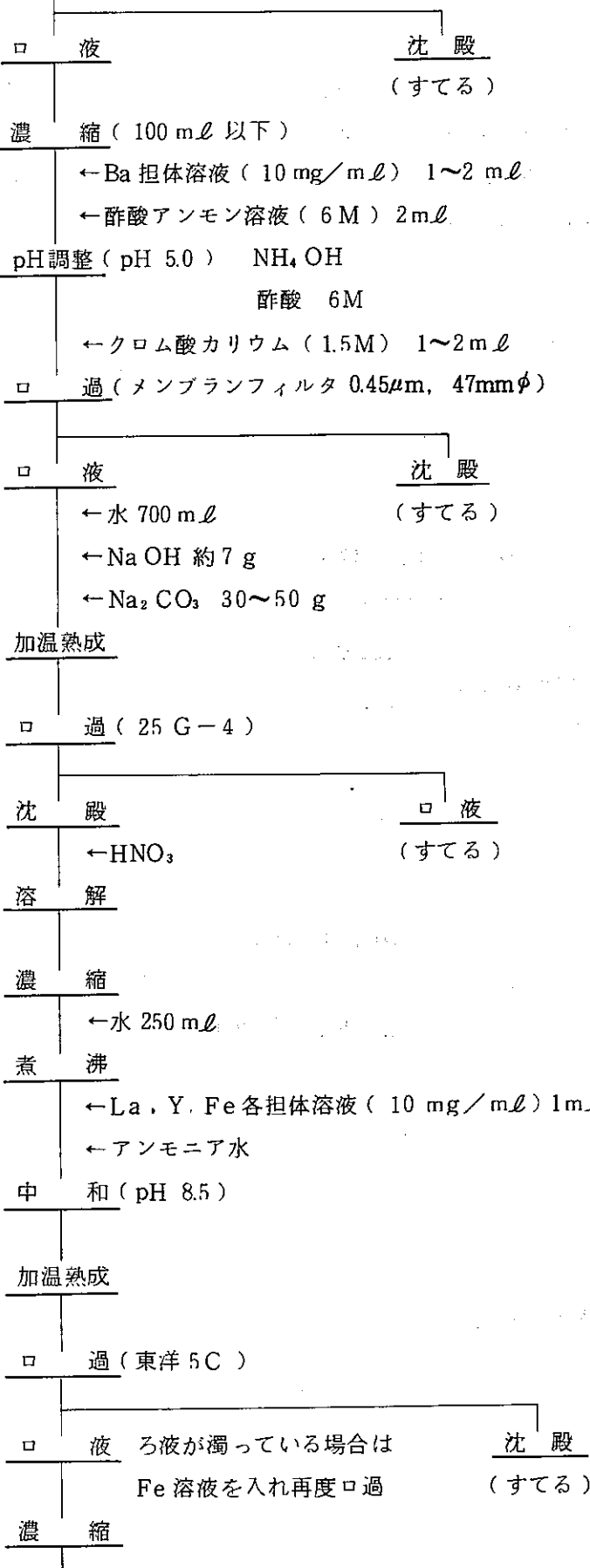
煮沸 (完全に炭酸ガスを出す)

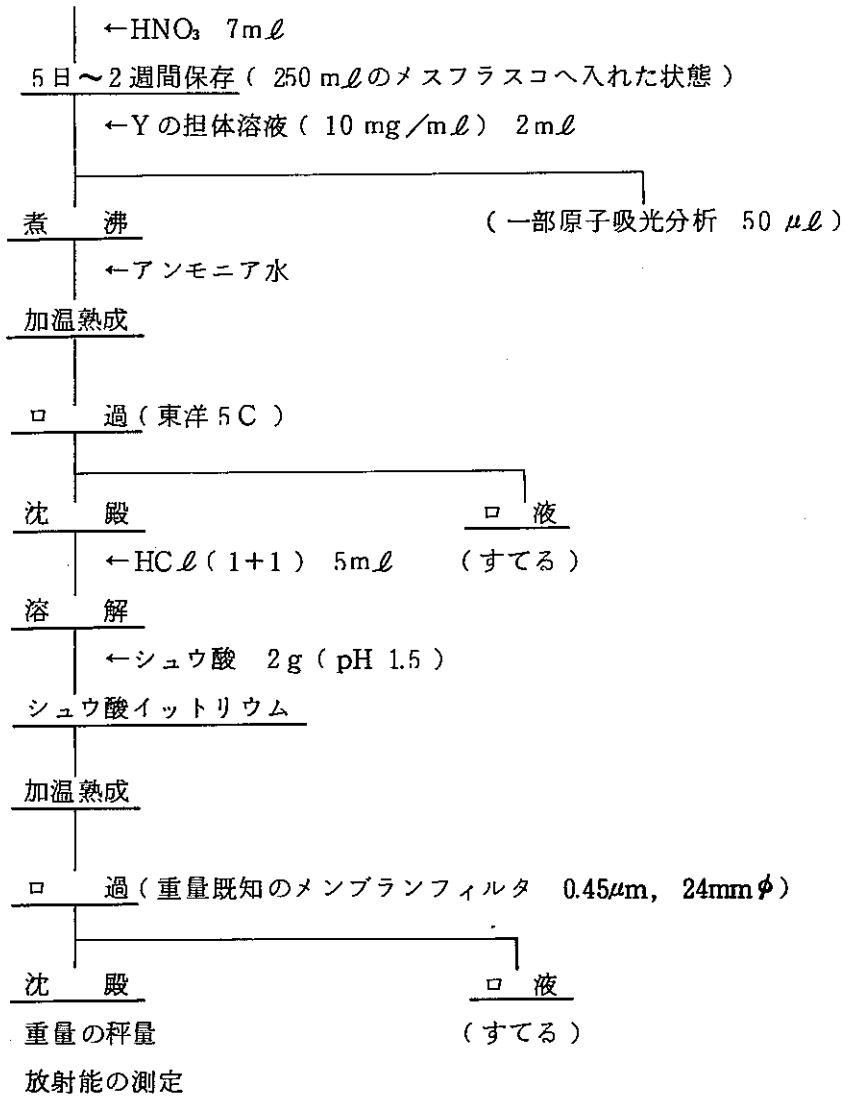
← アンモニア水

中和 (pH 8.5)

加温熟成

ろ過 (東洋 5A)





海産生物灰及び漁網中の⁹⁵Zr及び⁹⁵Nbの分析法

1. 要 旨

本法は海産生物灰をZr, Nb担体とともに灰化し, 硝酸及び過酸化水素水で分解後TBP-キシレン混合溶液を用いた溶媒抽出法で他元素から単離し陰イオン交換により⁹⁵Zrと⁹⁵Nbを分離した後, マンデル酸ジルコニウム及びタンニン酸ニオブウム沈殿とし, 900℃で灰化しZrO₂及びNb₂O₅として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する方法である。

2. 適用範囲及び精度

灰 20 g を用いた場合 0.5 PCi/g-ash の濃度の⁹⁵Zr 及び⁹⁵Nb を個別に定量できる。この場合バックグラウンド 1 cpm 以下の測定器を用いて 1 時間計測した時の誤差は約 40 % である。

3. 試薬および装置

試 薬

1) Zr 担体溶液 (20 mg/ml)

7.066 g の ZrOCl₂ · 8H₂O を正確に秤量し, 2%塩酸 50 ml に溶解し水で正しく 100 ml にする。この溶液 1 ml は ZrO₂ として 27.016 mg に相当する。

2) Nb 担体溶液 (10 mg/ml)

2.624 g の K₃Nb₅O₁₉ · 16H₂O を 20 ml の水に溶解する。ほとんど煮沸するまで加熱し, 加熱と攪拌を続けながら静かに硝酸 1.5 ml を加えて, 遠心分離管に移し遠心分離し, 上澄みを捨て熱 5%硝酸アンモニウム溶液 50 ml で 3 回洗浄する。洗液は捨て 20 ml の飽和シュウ酸溶液を加えて攪拌しながら加熱し清澄な溶液を得る。これを温水で 100 ml に希釈し, 放冷後ろ過しポリエチレン瓶中に受ける。この溶液 1 ml は約 10 mg の Nb を含む。正確な含有量はこの溶液 1 ml を重量既知の白金ルツボにとり乾固後, 900℃で 1 時間加熱して Nb₂O₅ の形で重さをはかる。

3) TBP-キシレン (8V/V%) 混合液

TBP 80 ml にキシレンを加えて 1 l にし混合する。

4) 亜硫酸ナトリウム溶液 (20%)

Na₂SO₃ 20 g を水 80 g に溶かす。

5) 亜硫酸水 (6%)

6) 硝酸

7) 塩酸 (1+1), (1+11), (1+30), 2%

8) フッ化水素酸 (46%), (1+3)

9) 硫酸 (1+1)

10) アンモニア水

11) タンニン酸 (粉末)

12) マンデル酸溶液

マンデル酸 16 g に水 100 mL を加え加温溶解する。使用のつど調製する。

13) 硝酸アンモニウム溶液 (5%)

14) 飽和シュウ酸溶液

15) エチルアルコール

16) 水酸化ナトリウム溶液 (120 g/L)

17) 塩酸-フッ化水素酸混液 (9M HCl-0.01 MHF), (9MHC L-0.1MHF)

塩酸 769 mL にフッ化水素酸 0.38 mL を加えて水で 1 L にする。

塩酸 769 mL にフッ化水素酸 3.8 mL を加え水で 1 L にする。

18) 過酸化水素水 (30%)

19) 陰イオン交換樹脂

ダイヤイオン SA#100 (100~200 mesh) 又は Dowex 1 × 2 (100~200 mesh) を次のようにコンデションニングする。

- ① 陰イオン交換樹脂 500 mL を 1 L のビーカーに移しエチルアルコールを加えて 1 昼夜スターラーで攪拌し放置後上澄をすてる。
- ② 水を加えて約 5 分間攪拌し、放置後上澄をすてる。この操作を 3 回程度くり返す。
- ③ NaOH (120 g/L) 200 mL を加えて 30 分間攪拌後水を加えて 1 L とし 10 分間攪拌する。放置後上澄をすてる。
- ④ HCl (1+1) を加え 1 L として 30 分間攪拌して上澄はすてる。水で十分洗浄して水中に保存する。
- ⑤ 使用時には樹脂 10 mL をカラムにつめ水 10 CV, 塩酸-フッ化水素酸混合液 (9MHC L-0.01MHF) で 3 CV を流す。

装 置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置
- 2) 遠心分離機
- 3) 電気炉 (1000°C 用)
- 4) イオン交換カラム

4. 安 全

硝酸、塩酸、フッ化水素酸、アンモニア水などの皮ふ、眼などへの飛散または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

TBP-キシレン

使用済みTBP-キシレン溶液は塩酸酸性溶液のため水で洗ったのち、冷暗所に保管する。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料 15 g をアルミナ製ルツボ (250 mℓ) にはかりとる。	1) ルツボはあらかじめ十分乾燥しておく。
2) Zr 担体およびNb担体溶液各 1mℓを加える。	2) 担体溶液は、ルツボの中央に加え周壁に付着しないようにする。
3) 十分乾燥したのち電気炉に入れ 700 °C で 1 時間焼く。 有機物が残っている場合は時間を延長し十分に灰化する。	
4) 放冷後灰を 500 mℓ のビーカに移しつぼ内は硝酸でよく洗う。つぼに付着した試料は硝酸を加え加温して溶解後ビーカに移す。	
5) 硝酸 30 mℓ と過酸化水素水 10 mℓ を加え分解乾固する。	5) 塩類が多くて突沸しやすいので特に注意して乾固前は低温部に移す。
6) 硝酸 10 mℓ と水約 200 mℓ を加えて煮沸し可溶性塩を十分に溶解する。	
7) 亜硫酸ナトリウム溶液 (20 %) を 50 ~ 100 mℓ を加え 80°C で約 1 時間加温し沈殿を熟成する。	7) カルシウム等が多い試料は亜硫酸ナトリウム溶液を多目に加える。
8) 遠心沈殿管 (250 mℓ) に移し入れ、3000 rpm で約 5 分間遠心分離を行なう。	
9) 上澄液はすて、亜硫酸水 (6 %) 50 mℓ を沈殿管の中に加えガラス棒でかきませ可溶性の沈殿物をよく溶解する。	9) 魚貝類が沈殿物が多い。
10) 300 mℓ のビーカに移し沈殿物の多いものについては更に亜硫酸水を 50mℓ 加えかきませで溶解する。	
11) 約 80 °C で 3 ~ 4 時間加温浸出して、メンブランフィルタでろ過洗浄する。ろ液はすてる。	11) フィルタの孔径は 0.45 μm を用いる。
12) 沈殿はビーカ (200 mℓ) に水を用いて洗い移し塩酸 30 mℓ を加え加温煮沸する。	

操 作	備 考
13) メンブランフィルタを用いてろ過洗浄し沈殿は磁製るつぼ (30mℓ) に移し乾燥後電気炉 (700 °C) で灰化する。 (保存)	13) Zr, Nb の大部分はこの沈殿中に含まれている。
14) ろ液は約 10 mℓ 位まで濃縮し塩酸 30 mℓ を加え加温後 300 mℓ の分液ロートに移し入れ更に塩酸を加えて液量を約 100 mℓ とする。	14) 酸濃度を10M以上にするため洗液はすべて塩酸を使用する。
15) TBP-キシレン (8V/V%) 溶液 15 mℓ を加え5分間振とう後静置しZrとNbを抽出する。水相は別の分液ロートに移し入れ再びTBP-キシレン溶液 15mℓ を加え抽出操作をくりかえす。	15) 鉄分等特に多い場合は抽出溶液を多く加える。
16) 有機相は合併し塩酸 30 mℓ で洗浄する。洗液はすてる。溶媒相は塩酸 (1+11) を 15 mℓ 加え3分間振とうしZrおよびNbを逆抽出する。水相は遠心沈殿管 (100 mℓ) 中に移す。この逆抽出操作をくり返し有機相はすてる。	
17) 13) で保存した灰化物をテフロンビーカー (200 mℓ) に移し入れ、硫酸 (1+1) 10 mℓ, 塩酸 10 mℓ, フッ化水素酸 (1+3) 10 mℓ を加え加熱分解し硫酸の白煙を発生させる。	17) 残査の多いものについてはフッ化水素酸を更に 10 mℓ 加える。
18) 放冷後塩酸 30 mℓ を加え少し加温して分液ロート (300 mℓ) に塩酸で移し入れ塩酸を用いて液量を約 100 mℓ とする。	18) 酸濃度 10 M 以上とする。
19) 操作 15) ~ 16) に準じて抽出操作を行い、逆抽出後の水相は 16) の水相と合併しアンモニア水を加えて沈殿を生成させ加温熟成後遠心分離して上澄液はすてる。	19) pH 9
20) 沈殿を 0.01 M HF-9M HCl 混合液 30 mℓ で溶解し、あらかじめ調製してある陰イオン交換樹脂カラムに流す。流出液はテフロンビーカー (200 mℓ) に受ける。	
21) 0.01 M HF-9M HCl 混合液 1 CV で遠心沈殿管を洗浄し、洗液は陰イオン交換カラムに流す。この操作を3回くり返し、再び 0.01 M HF-9M HCl 混合液を 2 CV 流し流出液は同じテフロンビーカーに受ける。	21) Zr 成分が溶離する。 ⁹⁵ Zr の分析は ⁹⁵ Nb が生成する前に迅速に行なう。

操 作	備 考
22) 0.1MHF-9MHCℓ 混合液 9CV を流し溶離液は別のテフロンビーカー (200 mℓ) に受ける。以下操作 33) に続く。	22) Nb 成分が溶離する。
23) 操作 21) の溶液を、20 mℓ に加温濃縮する。	
24) 放冷後、遠心沈殿管に移し、テフロンビーカーは水で洗い、洗液は合わせ、NH ₄ OH を加えて、沈殿を生成し、加温熟成する。	24) pH 9
25) 遠心分離後、上澄液は捨てる。HCl 2.5 mℓ を加え沈殿を加温溶解する。	
26) 操作 25) の溶液をビーカー (50 mℓ) に移す。遠心沈殿管は水で洗い、洗液はビーカーに合わせる。液量は 20 mℓ にする。	
27) マンデル酸溶液 (16 g/100 mℓ) 5 mℓ を加え加温熟成する。	
28) 沈殿を NO 5C ろ紙でろ過する。水で沈殿をよく洗う。洗液はすてる。	
29) 沈殿をろ紙ごと白金ろつぼ (10 mℓ) に移し電気炉に入れ 900 °C で 1 時間灰化する。	
30) 放冷後、白金ろつぼに水を 2 滴加え、ゴム付ガラス棒でかきまぜ沈殿を分散させる。	
31) 水 5 mℓ を加えさらにかきまぜてからメンブランフィルターでろ過する。沈殿をろ紙ごと放射能測定皿に入れ、デシケータ中で乾燥する。	31) 放射能測定皿 + メンブランフィルター (3 μm) の重量を正確に測定しておく。
32) 重量測定後、放射能を測定し、6.計算に従って ⁹⁵ Zr の量を求める。	32) 沈殿の重さから回収率を補正する。
33) 操作 22) の溶液に H ₂ SO ₄ 1 mℓ を加え加熱濃縮により白煙処理する。	
34) H ₂ O ₂ 2 滴、HCl 15 mℓ を加えて、加温する。	34) 黄色が消えるまで。
35) ビーカー 300 mℓ に移し、テフロンビーカーは水で数回洗浄し、ビーカー 300 mℓ に合わせ、水で全量を 250 mℓ にする。	
36) Na ₂ SO ₃ (20%) 溶液 50 mℓ とタンニン酸 1g を加え	36) ろ紙粉末は重さを測って加え

操 作	備 考
30分間煮沸し、ろ紙粉末 0.2 g を加えかきませる。	る。
37) 5C ろ紙でろ過し、沈殿を HCℓ (1+30) で十分に洗う。洗液は捨てる。	37) HCℓ (1+30) はあらかじめ 80~90℃ に加温したものを使用する。
38) 沈殿をろ紙ごと白金るつぼ (20 mℓ) に移し入れ電気炉で 900℃ 1時間灰化する。	
39) 放冷後白金るつぼに水 2 滴を加えてゴム付ガラス棒でかきませ、沈殿を分散させる。	
40) 水 5 mℓ を加えさらにかきませしてからメンブランフィルタでろ過する。沈殿をろ紙ごと放射能測定皿に入れ、デシケータ中で乾燥する。	40) 放射能測定皿 + メンブランフィルタ (3μm) を乾燥し重量測定しておく。
41) 重量測定後、放射能を測定し、6.計算に従って ⁹⁵ Nb の量を求める。	41) 沈殿の重さから回収率を補正する。

6. 計 算

⁹⁵Zr 及び ⁹⁵Nb の β線は共に低エネルギーのため自己吸収が大きいのであらかじめ自己吸収曲線を取り補正する必要がある。(図 2 にそれぞれの自己吸収曲線を示す。)回収率を重量によって求めるためろ紙粉末等は正確に重さを測って加える。また、Zr と Nb を分離して測定するので採取日、イオン交換日等を記録しておく。⁹⁵Zr は採取日から測定日までの減衰補正を行なう。⁹⁵Nb についてはイオン交換日から測定日までの減衰補正を行ない、ついで採取日からイオン交換日までの補正は ⁹⁵Zr、⁹⁵Nb の放射平衡の式より逆算して求める。⁹⁵Zr 及び ⁹⁵Nb の計算式

$$A = \left\{ \left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right\} \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{D}$$

ここで

A ; ⁹⁵Zr 又は ⁹⁵Nb の量 (pCi / unit)

N_s ; 試料計数値

N_b ; バックグラウンド計数値

t_s ; 試料計測時間 (分)

t_b ; バックグラウンド計測時間 (分)

E ; 計数効率 (%)

R ; 回収率 (%)

D ; 減衰補正 (⁹⁵Zr については採取日から測定日までの補正をする。⁹⁵Nb についてはZr と分離した日から測定日までの補正をする。半減期は⁹⁵Zr 66.5日⁹⁵Nb 35日)。

W ; 試料の使用量

⁹⁵Zr - ⁹⁵Nb の放射平衡式

$$N_2 = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right) \cdot N_{10} + N_{20} e^{-\lambda_2 t}$$

$$N_{20} e^{-\lambda_2 t} = N_2 - \frac{T_1}{T_1 - T_2} \left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right) \cdot N_{10}$$

ゆえに

$$N_{20} = \left\{ N_2 - \frac{T_1}{T_1 - T_2} \left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right) \cdot N_{10} \right\} \cdot e^{\lambda_2 t}$$

ここで

N₂₀ ; 試料採取時における⁹⁵Nb のpCi

N₁₀ ; 試料採取時における⁹⁵Zr のpCi

N₂ ; Zr と分離した時点における⁹⁵Nb のpCi

T₁ ; ⁹⁵Zr の半減期 (66.5 日)

T₂ ; ⁹⁵Nb の半減期 (35 日)

t ; 試料採取日からイオン交換までの日数

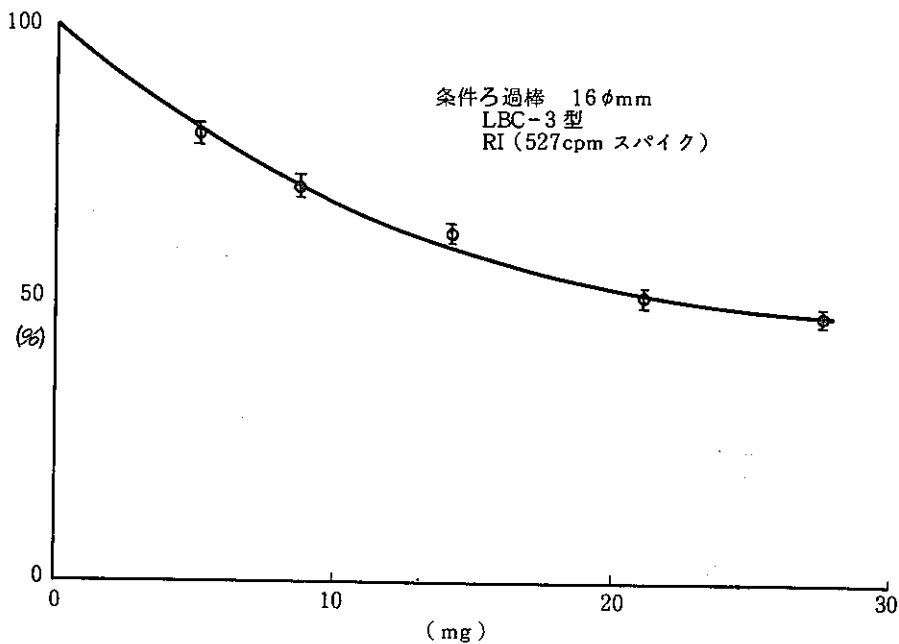
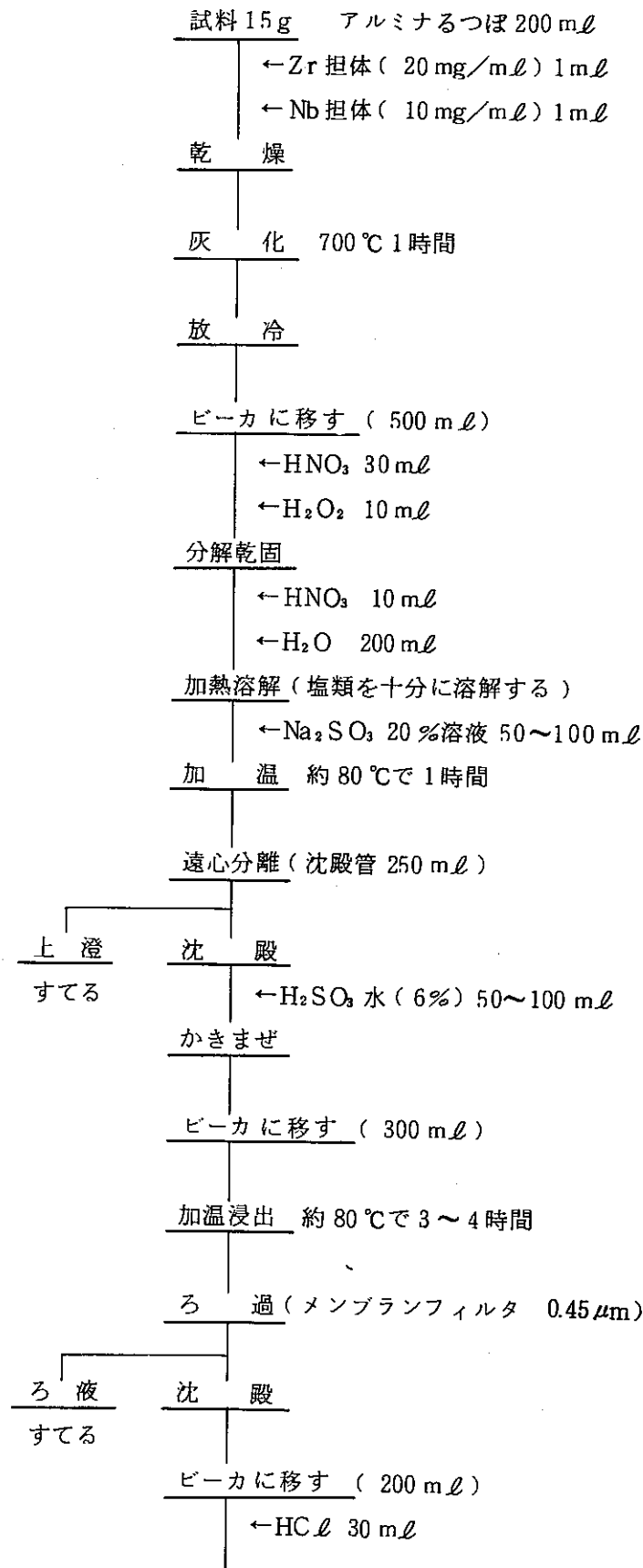


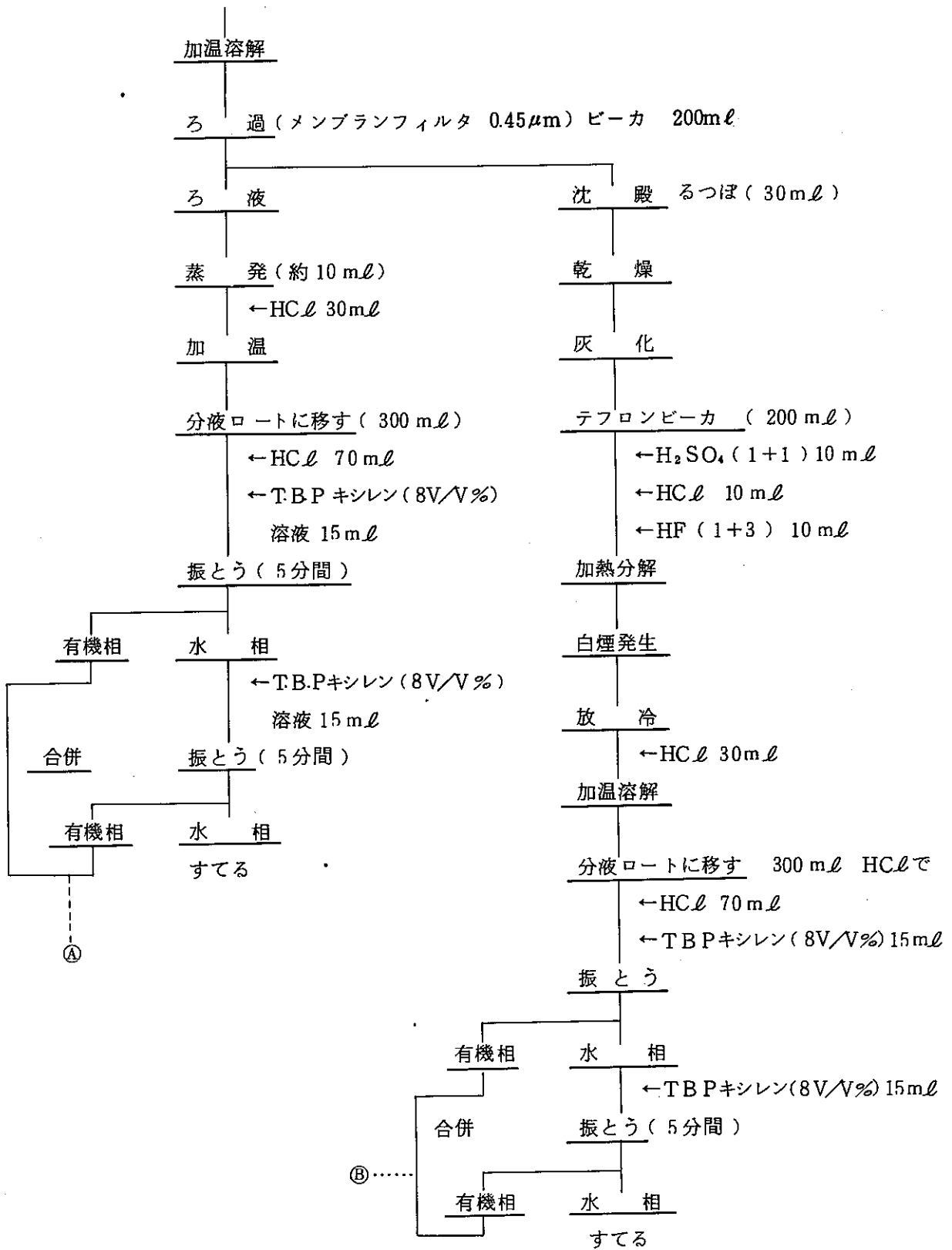
図1 ⁹⁵Zr の吸収率

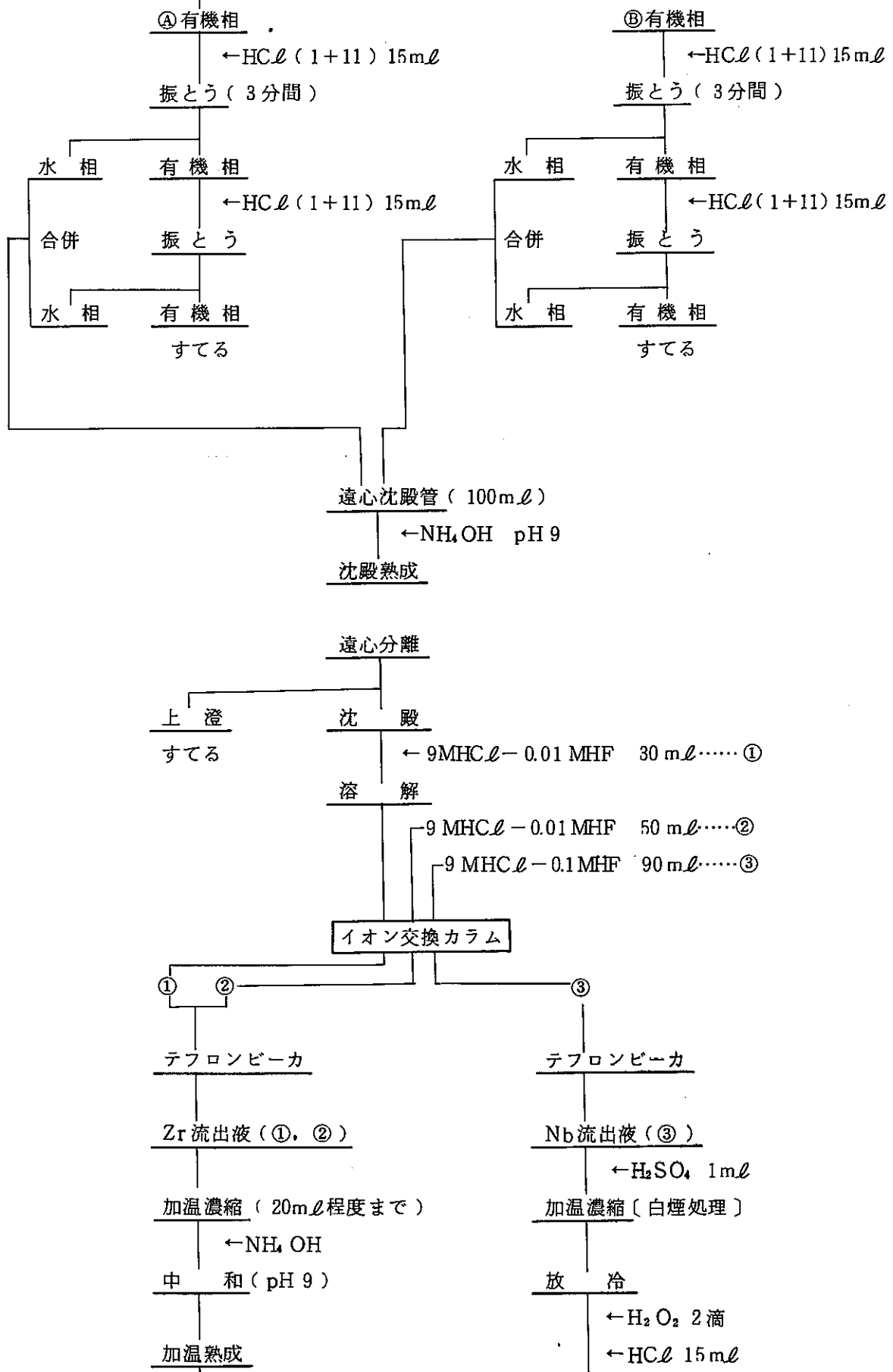
7. 文 献

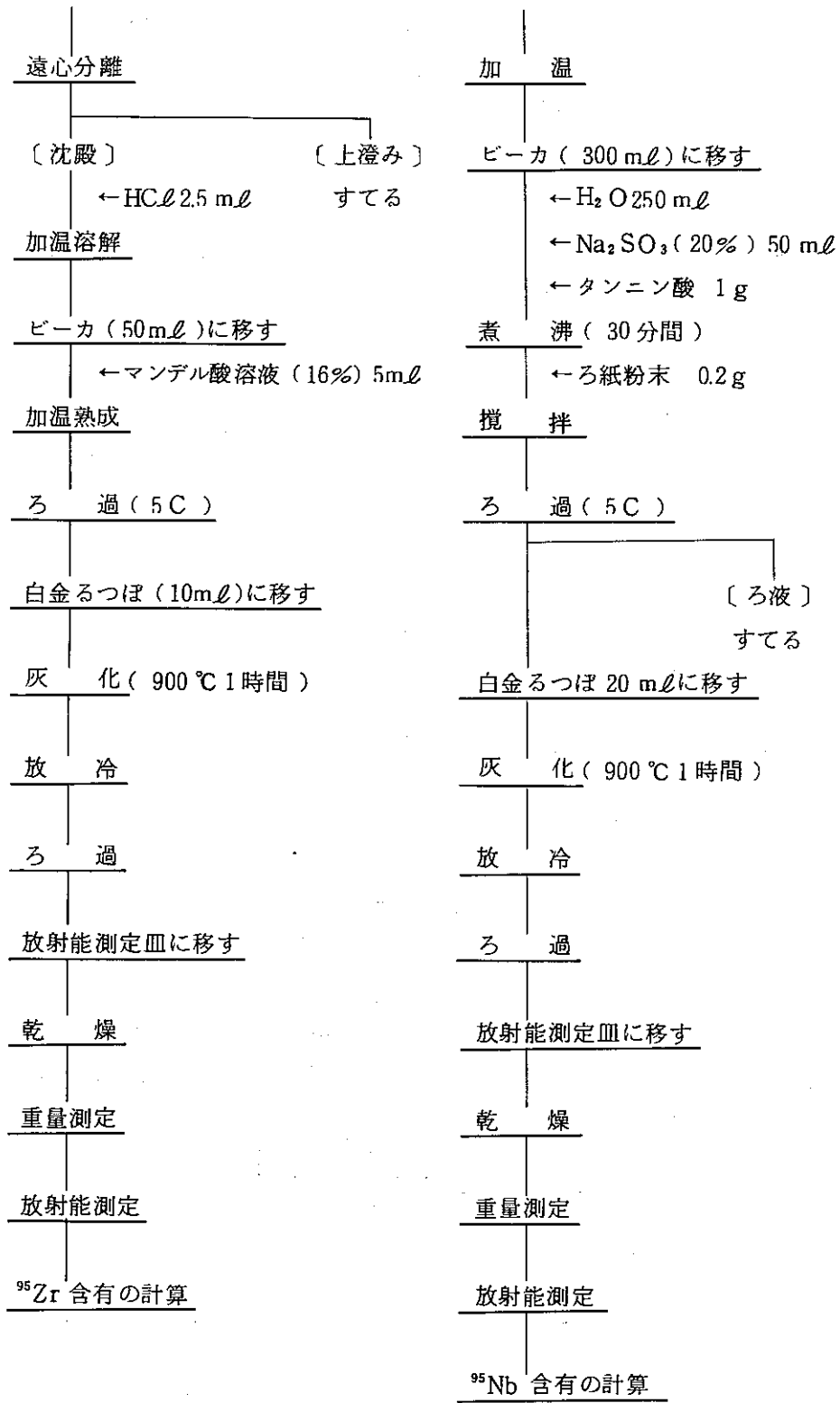
- (1) UKAEA, PG Report - 312 Direct Gamma Spectrometry.
- (2) 山県登, 環境放射能測定法, P. 150 (1969) 共立全書 171
- (3) USAEC NYO-4700 (HASL) E-Zr-01
- (4) B.L. Hampson; Analyst, Vol. 88 P. 529 (1963)
- (5) MG.Lai, H. A. Goya; A Compendium of Radiochemical Procedures for the Determination of Selected Fission Products in Sea Water, USNPL-TR-912, P. 24 (1965)
- (6) N Ikeda, K. Kimura; A Rapid Method for the Radiochemical Determination of ^{95}Zr - ^{95}Nb in Sea Water, RADIOISOTOPES Vol 18 P. 22 (1969)
- (7) 日本分析化学会編, 分析化学便覧, P. 305 (1961) 丸善
- (8) 原安協報告-16 P. 102 (1968)
- (9) G.H. Morrison, H. Freiser. (田中元治・金森悟訳) 溶媒抽出分析法 P. 116 (1958) 丸善
- (10) 原安協報告-22 P. 83 (1969)
- (11) F. Hagiya, K. Kimura and T. Ishimori; JAERI-1178, P. 15
- (12) 河野信昭他, 動燃技術メモ N 843-73-06 (1973.5)

8. 工程図









海産生物灰および漁網中の⁹⁵Zr・⁹⁵Nb分析法

本法は「Ge(Li)検出器を用いたγ線スペクトロメトリ」(40・221・55・GELI・01(1979))によるものとする。

海産物灰および漁網灰中の放射性ルテニウムの分析法

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澱させ、アルミニウム吸収板で ^{103}Ru 、 ^{106}Ru の β 線を選別して ^{103}Ru および ^{106}Ru を定量する方法である。

2. 適用範囲および精度

本法は灰1g中0.05 pCi以上の ^{106}Ru または ^{103}Ru を含有するものに適用できる。この場合灰20gを用い、1時間計測したときの誤差は20%以内である。

3. 試薬および装置

試 薬

- 1) Ru担体溶液 (約10mg Ru/ml) ; 塩化ルテニウム [$(\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 約45%Ru]
2gを1M塩酸100mlに溶解する。
- 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25gと水酸化カリウム50g
を水で溶解して500mlにする。
- 6) 水酸化ナトリウム溶液 ; 6N

装 置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置
- 2) 比色計
- 3) スライダック ; 100V 10A
- 4) マントルヒータ ; 100V 300W
- 5) エアerpンプ ; 流量200ml/min
- 6) 流量計 ; 20~200ml/minの範囲の調整ができること。
- 7) 蒸留フラスコ ; 300ml, 200℃温度計付き

4. 安 全

ルテニウムの酸化蒸留は必ずフード内で実施する。

硝酸、水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウム溶液などの皮ふ、眼への飛散または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

過マンガン酸カリウムおよび過ヨウ素酸カリウムなど強い酸化剤の取扱いは十分注意する。
ドライアイスによる凍傷や、蒸留中のドライアイスアルコール浴の引火に十分注意する。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 灰 10～20 g を正確に秤りビーカー (500 mL) に入れ、Ru 担体 1 mL を加える。	
2) HNO ₃ 150 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。	2) 必要に応じHNO ₃ を追加して有機物を完全に分解する。
3) 冷却後蒸留フラスコに移し、蒸留装置を組み立てる。	
4) NaOH (6N) 溶液 30 mL を遠心沈澱管 (50 mL) に取り、ドライアイス-アルコール浴で-5℃～5℃に冷却して吸収液とする。	4) 吸収液を蒸留中常に-5℃～5℃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 15 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ることがある。
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℃位に保つように電圧を調節する。	
8) 110℃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。	8) 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℃に保つ。
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) に移し遠心沈澱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 10 mL をメスフラスコに加えたのち、KIO ₄ -KOH 溶液を加える。
12) 水を対照として波長 400 m μ で比色し化学収率を求める。	12) Ru担体溶液 1 mL を正しく 50 mL に希釈した希釈溶液から 5 mL を別のメスフラスコ (50 mL) にとり、NaOH (6N)

操 作	備 考
<p>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。</p>	<p>3mℓと水10mℓを加えた後、KIO₄-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。</p>
<p>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澱を熟成し、さらに加熱して煮沸しアルコールを蒸発させる。</p>	<p>14) アルコールが多量に残っているとメンブランフィルタが溶ける。</p>
<p>15) 放冷後、メンブランフィルタを用いて吸引ろ過する。</p>	<p>15) 孔径は3μmまたは1.2μmを用いる。</p>
<p>16) 沈澱を水で10mℓずつ5回洗浄する。</p>	
<p>17) 沈澱をろ紙ごと放射能測定皿に移しデシケータ内に放置して完全に乾燥させる。</p>	
<p>18) 乾燥後、アルミニウム吸収板(2.5mg/cm²)をのせ低バックグランド放射能測定装置で放射能を測定する。さらに(48mg/cm²)のアルミニウム吸収板をのせて再度放射能を測定する。 Aℓ吸収板(2.5mg/cm²)のcount数をC₁、バックグランドをB₁ Aℓ吸収板(48mg/cm²)のcount数をC₂、バックグランドをB₂とおく。</p>	<p>18) アルミニウム吸収板はかならずしも2.5mg/cm²および48mg/cm²に限らない。厚さが異なる場合は外部吸収補正係数f₁, f₂, f₃を計算しておかなければならない。</p>
<p>19) 6.計算に従って¹⁰⁶Ru, ¹⁰³Ruの量を算出する。</p>	

6. 計 算

$$^{106}\text{Ru} (\text{pCi/g ash}) = \left[\left(\frac{C_2}{t_2} - \frac{B_2}{t_{B_2}} \right) \pm \sqrt{\frac{C_2}{t_2^2} - \frac{B_2}{t_{B_2}^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{f_2}{2.22} \times \frac{1}{D} \times \frac{1}{0.9}$$

$$^{103}\text{Ru} (\text{pCi/g ash}) = \left[\left(\frac{C_1}{t_1} - \frac{B_1}{t_{B_1}} \right) f_1 - \left(\frac{C_2}{t_2} - \frac{B_2}{t_{B_2}} \right) \frac{f_1 \cdot f_2}{f_3} \pm \sqrt{\left(\frac{C_1}{t_1^2} + \frac{B_1}{t_{B_1}^2} \right) f_1^2 + \left(\frac{C_2}{t_2^2} + \frac{B_2}{t_{B_2}^2} \right) \left(\frac{f_1 \cdot f_2}{f_3} \right)^2} \right]$$

$$\times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{D} \times \frac{1}{0.9}$$

ここで、

- C_1 : 2.5mg/cm²のA ℓ 吸収板を用いた時のcount数
 C_2 : 50.5mg/cm²のA ℓ 吸収板を用いた時のcount数
 f_1 : 2.5mg/cm²のA ℓ 吸収板でのRu103の吸収補正係数(理論値1.503)
 f_2 : 50.5mg/cm²のA ℓ 吸収板でのRh106の吸収補正係数(理論値1.156)
 f_3 : 2.5mg/cm²のA ℓ 吸収板でのRh106の吸収補正係数(理論値1.007)
 B_1 : 2.5mg/cm²のA ℓ 吸収板のバックグラウンドの計数値
 B_2 : 50.5mg/cm²のA ℓ 吸収板のバックグラウンドの計数値
 t_1 : C_1 の計数時間(分)
 t_2 : C_2 の計数時間(分)
 t_{B_1} : B_1 の計数時間(分)
 t_{B_2} : B_2 の計数時間(分)
 E : 測定器の計数効率(%)
 R : 回収率(%) = (操作12の備考参照)
 W : 試料の使用量(g)
 D : 試料採取から分析完了までの期間における¹⁰⁶Ru, または¹⁰³Ruの減衰補正(¹⁰⁶Ru:367日,
¹⁰³Ru:30日)

7. 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。

外部吸収の補正法は文献(9)を参照されたい。

文 献

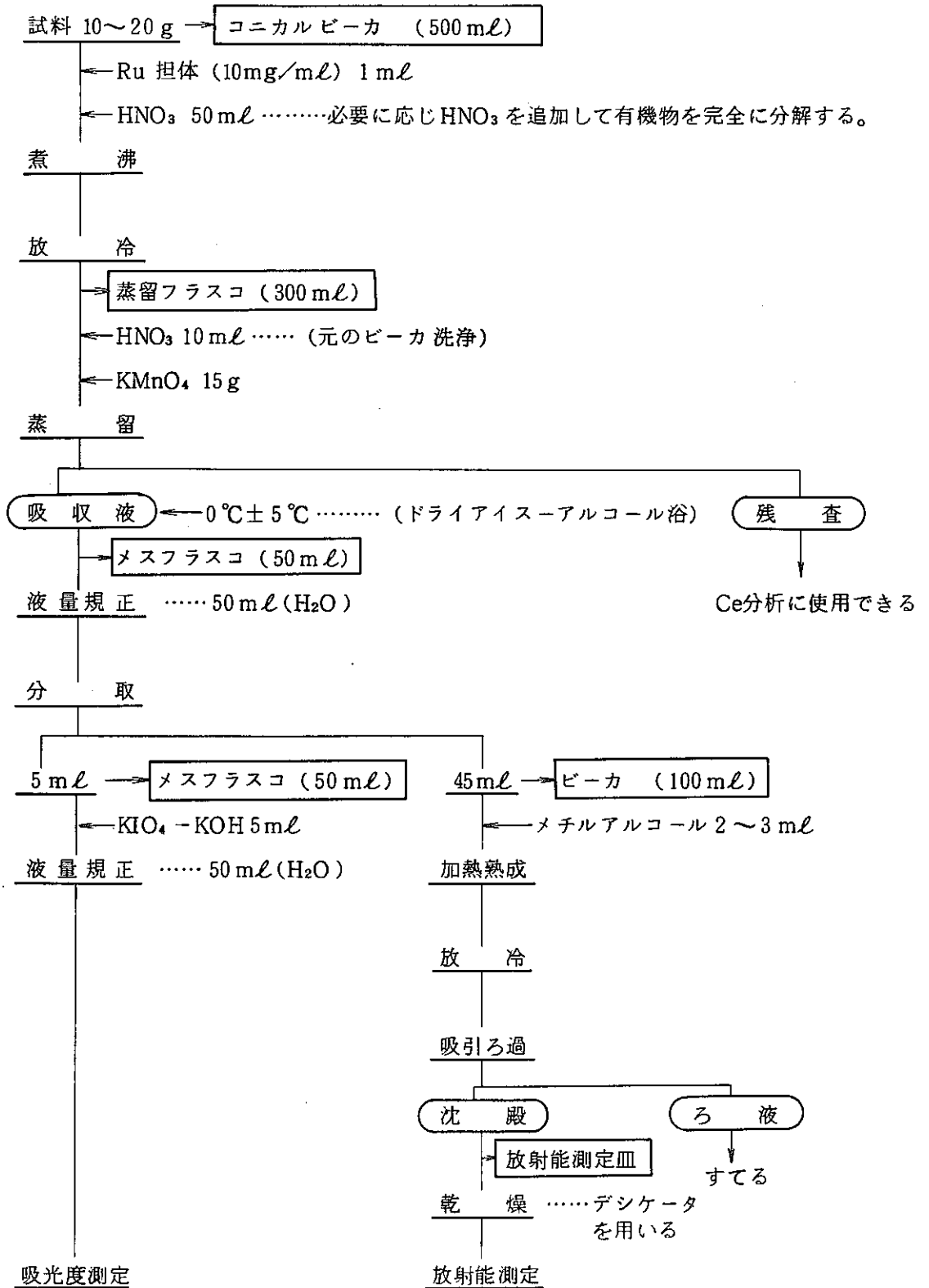
- (1) USAEC, NYO-4700 (HASL)E-Ru-01-01~04
- (2) NAS-NS-3029 (ORNL)
- (3) 神原富尚 分析化学5, 222~224(1956)
 ibid 6, 278~280(1957)
- (4) 小山睦夫 日化誌 82(9), 1182~1186(1961)
- (5) 岩島, 渡利 化学と工業 17(7), 702(1964)(総説)
- (6) 岩島他 Radioisotopes 16(2), 55(1967)(総説)
- (7) G. A. Stoner Anal. Chem. 27(7), 1186~1187(1955)
- (8) 西谷他 海放特化学分科会分析法マニュアル(原安協)

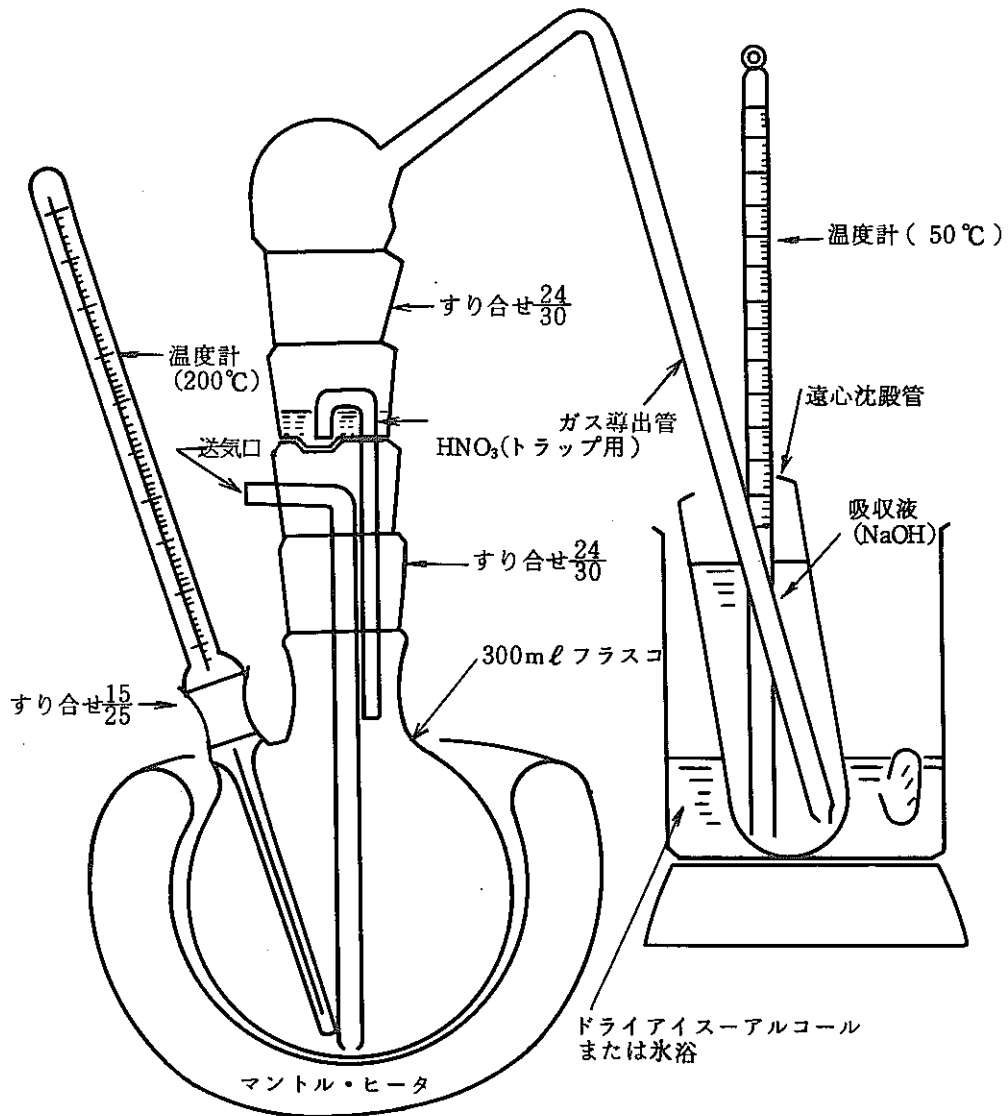
“海砂中の放射性ルテニウム分析法”

(9) 三宅 泰雄 編 “放射化学ハンドブック” p615 (1966) 朝倉書店

(10) 山 泉 登 “環境放射能測定法” (1969) 共立出版

8. 工程図





蒸留装置

海産生物灰および漁網灰中の放射性セシウムの分析法

1. 要 旨

海産物試料を 400～450℃で灰化後硝酸過酸化水素および過塩素酸で湿式灰化したのち、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。

2. 適用範囲および精度

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

また、放射性セシウムは¹³⁴Csと¹³⁷Csを含んでいる。

3. 試薬および装置

試 薬

- 1) Cs担体溶液 (10mgCs/ml) : CsCl 1.267g を水で溶解して正しく 100 mlにする。
- 2) リン酸二水素アンモニウム溶液 : NH₄ H₂ PO₄ 3.71g 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) 塩化第 2 鉄溶液 (10mg Fe/ml) : 特級 FeCl₃・6H₂O 4.84g を HCl (1+11) 50 ml で溶解し、水で 100 ml に希釈する。
- 5) 水酸化ナトリウム溶液 : 飽和, 4%
- 6) アンモニア水 (1+1)
- 7) 塩酸 (1+1), (1+11)
- 8) 硝酸 (1+1)
- 9) 過酸化水素水
- 10) 塩化白金酸溶液 (10%)

4. 安 全

過酸化水素水、塩酸、硝酸、水酸化ナトリウムあるいはアンモニア水などの皮ふ、眼への飛散または濃厚ガスの吸入などのないよう注意すること。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 灰試料を良く混合して15～20gを正確に秤り、ビーカー(1ℓ)に取る。	

操 作	備 考
2) 試料にCs担体 2mℓを正確に加える。	
3) HNO ₃ (1+1) 50 mℓを加え、時計皿で蓋をして砂浴上で蒸発乾固する。	3) 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1～2滴加える。
4) 乾固試料にH ₂ O ₂ 50 mℓを加え、加熱し蒸発乾固する。	4) まだ試料が白色でない場合はHClO ₄ 2mℓを加え3)の操作をくり返す。
5) この試料にHCl (1+1) 30 mℓを加え、加熱して溶解する。	5) 不溶性残渣がある場合はろ紙 (5 A) でろ過し、残渣をとり除く。
6) この溶液に水を加えて約 1.5 ℓにして、塩化第 2 鉄溶液 10mℓを加える。	6) pH～9
7) NaOH溶液 (飽和) で中和し、水酸化物の沈殿を作り加温熟成する。	
8) この沈殿をブフナーロートでろ過し、NaOH溶液 (0.05%) 50 mℓで3回洗浄する。	8) ブフナーロートはろ紙 12.5 cm を用いる。
9) ろ液をHNO ₃ でpH0.5に調整し50～60℃に加温してモリブデン酸アンモニウム溶液 70 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。	9) 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。
10) 60℃に加温後数時間または一夜放置しろ紙 (5 C) でろ過する。HNO ₃ (1+100)で20 mℓずつ3回洗浄する。	
11) ろ紙の沈殿をNaOH (4%)溶液で溶解しビーカ (500 mℓ)に受ける。水で洗浄し、洗液も合わせる。	
12) この溶液を水で300 mℓに希釈してHNO ₃ でpH 0.5に合せ、再び沈殿を作る。水浴で加温熟成し1夜放置をする。	12) 沈殿を生じない場合はモリブデン酸アンモニウム溶液 10mℓを加える。
13) 放置後、ろ紙 (5 C) でろ過しHNO ₃ (1+100) 15 mℓで3回洗浄する。	
14) 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 50 mℓで洗浄する。	
15) 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)に移しHCl (1+11)とNaOH (4%)でpH8～9に調整し、一夜放置する。	15) 一夜放置後この溶液が濁っている時はろ紙 (5 A) でろ過する。液量が多くなったら濃縮して50 mℓ以下としPH8～9に合せる。

操 作	備 考
16) この溶液に塩化白金酸(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。	
17) 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。	17) ろ紙(5C)またはメンブランフィルター(3μm)を使う。
18) 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 6.計算に従って、放射性セシウムの量を求める。	18) 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。

6. 計 算

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

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18)の備考を参照)

W : 試料の使用量(g)

f_s : 厚み補正係数(自己吸収) 41・212・51・CS137・01(1975) 図1参照

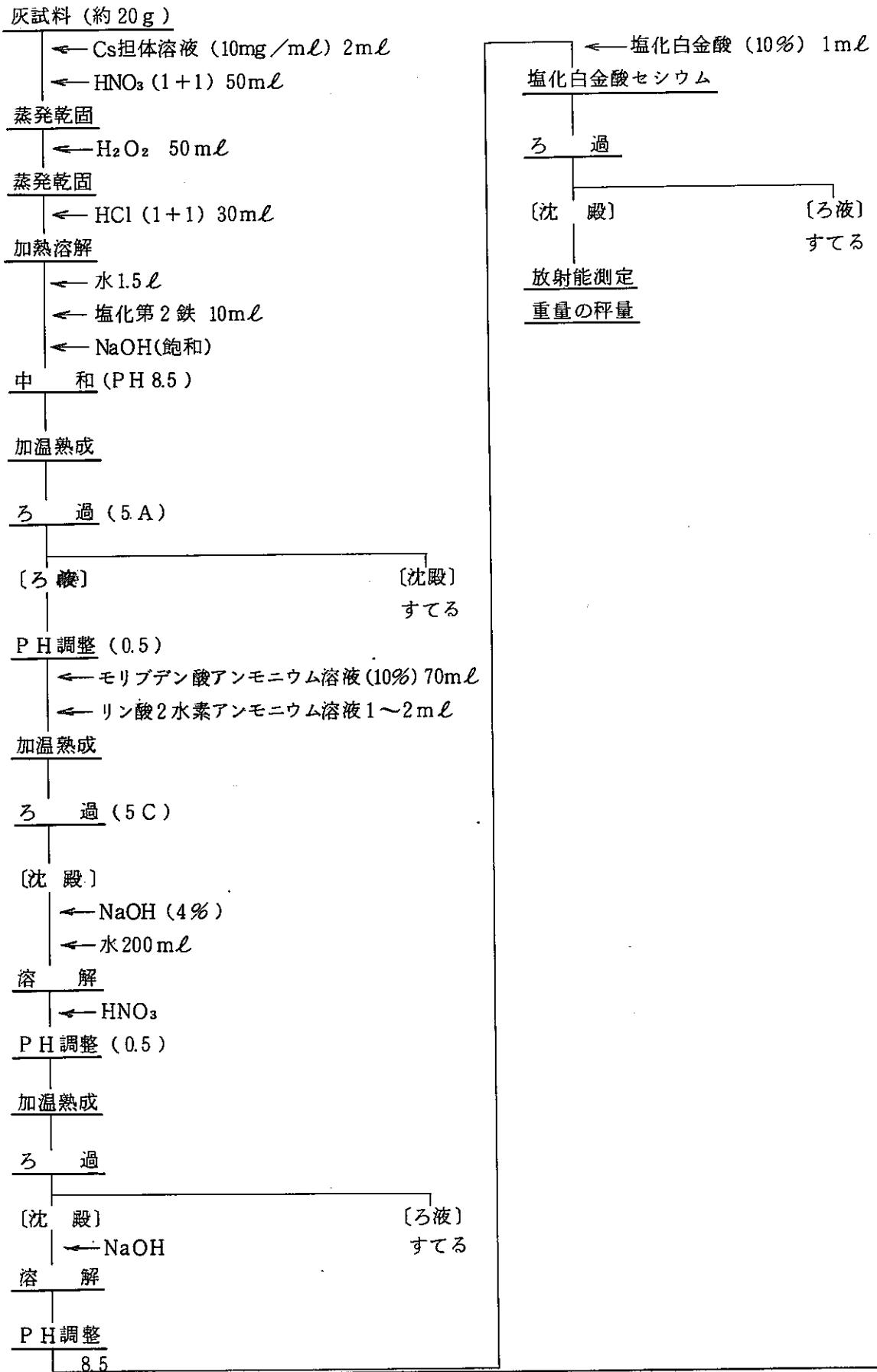
f_s : 厚み補正係数(%) (自己吸収) (海水中の放射性セシウム分析法 41・212・51・CS137・01 (1975) 図1参照)

7. 文 献

(1) セシウム分析法 科学技術庁 1963年

(2) 山 県 登 “環境放射能測定法”(1969) 共立出版

8. 工程図



海産生物灰および漁網灰中の放射性セリウムの分析法

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-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ンド放射能測定装置で測定し、定量する方法である。

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時間計測した時の誤差は約20%である。

3. 試薬および装置

試 薬

- 1) Ce担体溶液 (10mg Ce/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 (10mg La/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) 過酸化水素水
- 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、内径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
- 13) シュウ酸アンモニウム

装 置

- 1) 低バックグランド放射能測定装置
- 2) 電気炉 : 自動制御式1000℃用

3) 吸収板：純銅製 200 mg/cm²

4. 安全

フッ化水素酸、塩酸、硝酸、過酸化水素水あるいはアンモニア水などの皮ふ、眼への飛散または濃圧ガスの吸入などのないよう注意すること。

使用済み TBP は Ce (IV)、臭素酸ナトリウムおよび硝酸等酸化剤が混入しているため水で洗ったのち、冷暗所に保管する。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料 20 g をコニカルビーカ (500 mL) に採取し、Ce 担体溶液 1 mL、La 担体溶液 3 mL を加える。	
2) HNO ₃ 100 mL を加える。	2) 発泡が激しいときは、n-オクチルアルコールを 1~2 滴加える。
3) H ₂ O ₂ 10 mL を加えて放置する。	3) H ₂ O ₂ は 5 mL ずつ 2 回にわけて加える。 放置時間は試料にもよるが、Ce を十分浸出させるためには一週間放置することがのぞましい。
4) 砂浴上で 30 分間煮沸する。	
5) ブフナ漏斗にグラスファイバろ紙をつけて吸引ろ過する。	5) ろ過は溶液が温かいうちにする。 洗浄は洗液の色がなくなるまで行なう。
6) ろ液と洗液を合せ、砂浴上で加熱濃縮する。	6) ろ過後の溶液は十分かくはんしてから加熱する。溶液は約 100 mL とする。
7) NaOH (10%) 溶液を用いて中和し、PH を約 7 にしたのち HNO ₃ を加えて微酸性とする。	7) 溶液 100 mL につき HNO ₃ 1 mL を加える程度がよい。
8) シュウ酸 10 g およびシュウ酸アンモニウム 10 g を加えよくかき混ぜてシュウ酸塩を沈殿させ、加温熟成したのち放冷する。	8) PH は約 1.5 とする。 シュウ酸塩を十分に熟成する必要があるため、一夜放置してもよい。
9) 沈殿が沈降したら、上澄をすて、メンブランフィルタ (3 μm, 47 mm φ) で吸引ろ過し、水で沈殿を洗浄し	

操 作	備 考
たのち、ろ紙とともに小型磁製るつぼに入れ、乾燥させる。	
10) 電気炉を700℃に予熱しておき、これにるつぼを入れ1～2時間灰化する。	
11) 焼成した沈殿をビーカ(200mℓ)に移し、るつぼはHNO ₃ で5mℓずつ2回洗い洗液はビーカに入れる。HNO ₃ 10mℓをビーカに加え、沈殿を溶かす。	
12) H ₂ O ₂ 5mℓを加え煮沸する。液が透明になるまで繰り返す。	12) 乾固したときはHNO ₃ , H ₂ O ₂ を加え溶かす。
13) 分液ロート(100mℓ)に移し、ビーカはNaBrO ₃ 溶液5mℓですすぎ分液ロートに合わせる。	
14) あらかじめ等量のHNO ₃ (2+1)で10分間振とうしたTBP30mℓ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認し、のち捨てる。	14) 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分間抽出する。
15) 有機相にHNO ₃ (2+1)20mℓとNaBrO ₃ 溶液2mℓを加え、ふりまぜて洗浄する。洗浄は2回行ない洗液は捨てる。	15) 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。
16) 有機相にHNO ₃ (2+1)20mℓとH ₂ O ₂ 2mℓ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(200mℓ)に集める。	16) 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。
17) 逆抽出液を砂浴上で乾固し、HNO ₃ 10mℓ、H ₂ O ₂ 2mℓを加えて再び乾固し、カーボンが残っていないことを確かめる。	
18) 砂浴からおろし、温かいうちにH ₂ O ₂ 3滴とHCl10mℓを加え完全に溶解する。	
19) 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り、流出液を別のビーカ(200mℓ)に集める。H ₂ O ₂ 1滴を含むHCl20mℓで2回に分けて洗浄し、洗液もビーカに受ける。	19) 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。
20) 流出液は砂浴上で乾固し、操作14)と同様にHNO ₃ 、H ₂ O ₂ を加え乾固をくりかえす。	
21) 残査にH ₂ O ₂ 3滴とHNO ₃ 5mℓを加え完全に溶解し	21) 溶けないときはH ₂ O ₂ を加え煮沸

操 作	備 考
<p>たのち、HIO₃溶液20ml, NaBrO₃溶液5mlを順次加え、黄色のCe (IO₃)₄の沈殿を生成させる。</p> <p>22) 砂浴上でかるく振りまぜながら沸騰させ、沈殿を十分に熟成させたのち放冷する。</p> <p>23) あらかじめ秤量したろ紙 (5C) またはメンブランフィルタ (3μm) を内径16mmのろ過棒にセットし吸引ろ過する。</p> <p>24) 沈殿を少量のHIO₃溶液およびNaBrO₃溶液を含むHNO₃ (1+100) で5mlずつ3回洗浄し、さらに水10mlで洗浄する。</p> <p>25) 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引いて沈殿の重量を求める。</p> <p>26) 低バックグランド放射能測定装置で放射能を測定する。さらに銅吸収板をのせ、放射能を測定する。6.1計算に従って放射性セリウムの量を求める。</p>	<p>する。煮沸後HIO₃溶液を加えたあとにNaBrO₃溶液を加える。</p> <p>22) 沈殿の成熟を十分に行なわないとろ過されにくい。</p> <p>26) ¹⁴¹Ceのβ線を通過させない厚さの銅板を使用する。(約200mg/cm²)</p>

6. 計 算

$$^{144}\text{Ce (pCi/kg)} = \left[\left(\frac{C_2}{t_2} - \frac{B_2}{t_{B_2}} \right) \pm \sqrt{\frac{C_2}{t_2^2} + \frac{B_2}{t_{B_2}^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{100}{W} \times \frac{f}{2.22} \times \frac{1}{D}$$

$$^{141}\text{Ce (pCi/kg)} = \left[\left(\frac{C_1}{t_1} - \frac{B_1}{t_{B_1}} \right) - \left(\frac{C_2 f}{t_2} + \frac{C_2 f f_{s1}}{t_2} - \frac{B_2}{t_{B_2}} \right) \right]$$

$$\pm \sqrt{\frac{C_1}{t_1^2} + \frac{B_1}{t_{B_1}^2} + \frac{C_2 f}{t_2^2} + \frac{C_2 f f_{s1}}{t_2^2} + \frac{B_2}{t_{B_2}^2}} \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{100}{f_{s2}}$$

ここで

- C_E : 銅吸収板をのせない時の計数値
- C₂ : 銅吸収板をのせた時の計数値
- B₁ : 銅吸収板のない時のバックグランド計数値
- B₂ : 銅吸収板をのせた時のバックグランド計数値
- t₁ : C₁の計数時間 (分)

- t_2 : C_2 の計数時間 (分)
 t_{B_1} : B_1 の計数時間 (分)
 t_{B_2} : B_2 の計数時間 (分)
 f : 銅板による ^{144}Pr の β 線の吸収補正係数 (200 mg/cm² のとき 2.042)
 f_{s_1} : ^{144}Ce の自己吸収補正係数 (実験によって求める)
 f_{s_2} : ^{144}Ce の自己吸収補正係数 (実験によって求める)
 E : 測定器の計数効率 (%)
 R : 回収率 (%) (=ヨウ素酸セリウム沈殿の正味重量 mg \times 1.668)
 W : 試料の使用量 (kg)
 D : 試料採取から分析完了までの期間における ^{144}Ce , ^{141}Ce の減衰補正
 (^{144}Ce の $T_{1/2} = 285$ 日, ^{141}Ce の $T_{1/2} = 32.5$ 日)

7. 解説と文献

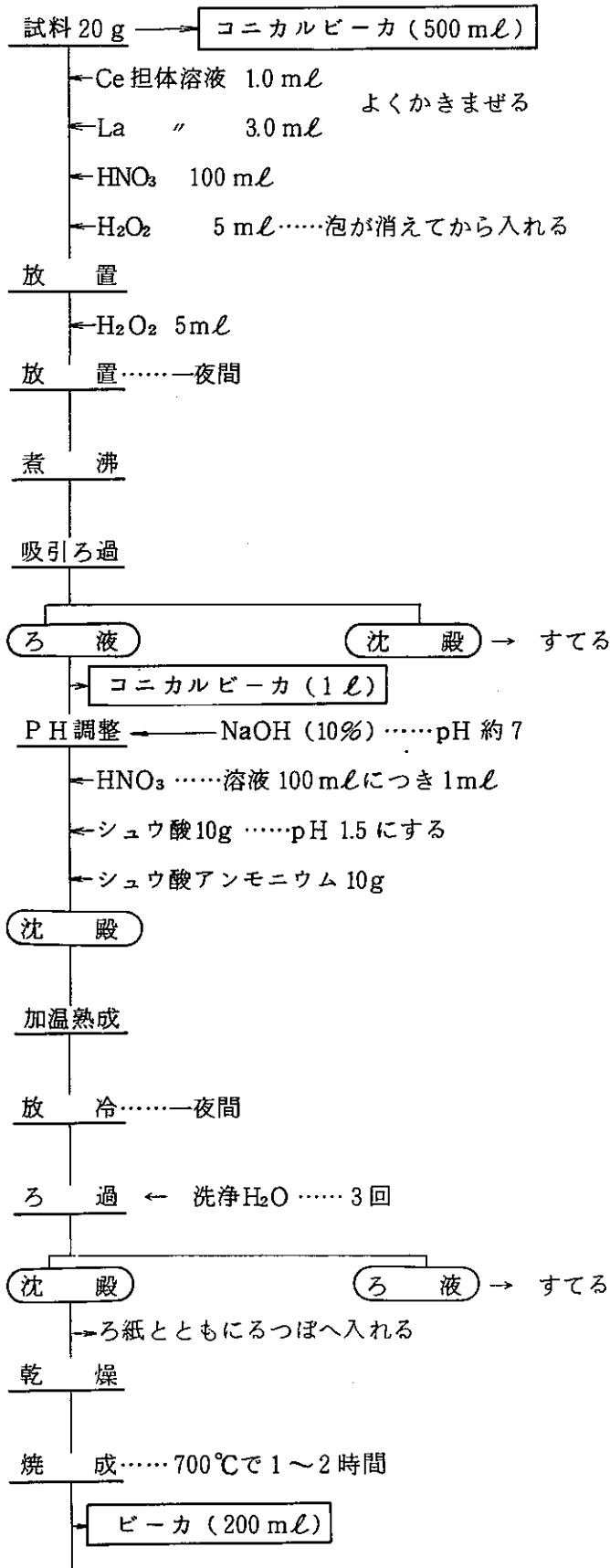
この方法は従来のMIBKによる抽出法またはTBPによるCe(IV)の抽出法を簡素化し、改良したものである。Ce(IV)の抽出については文献(1), (2)に示されている。

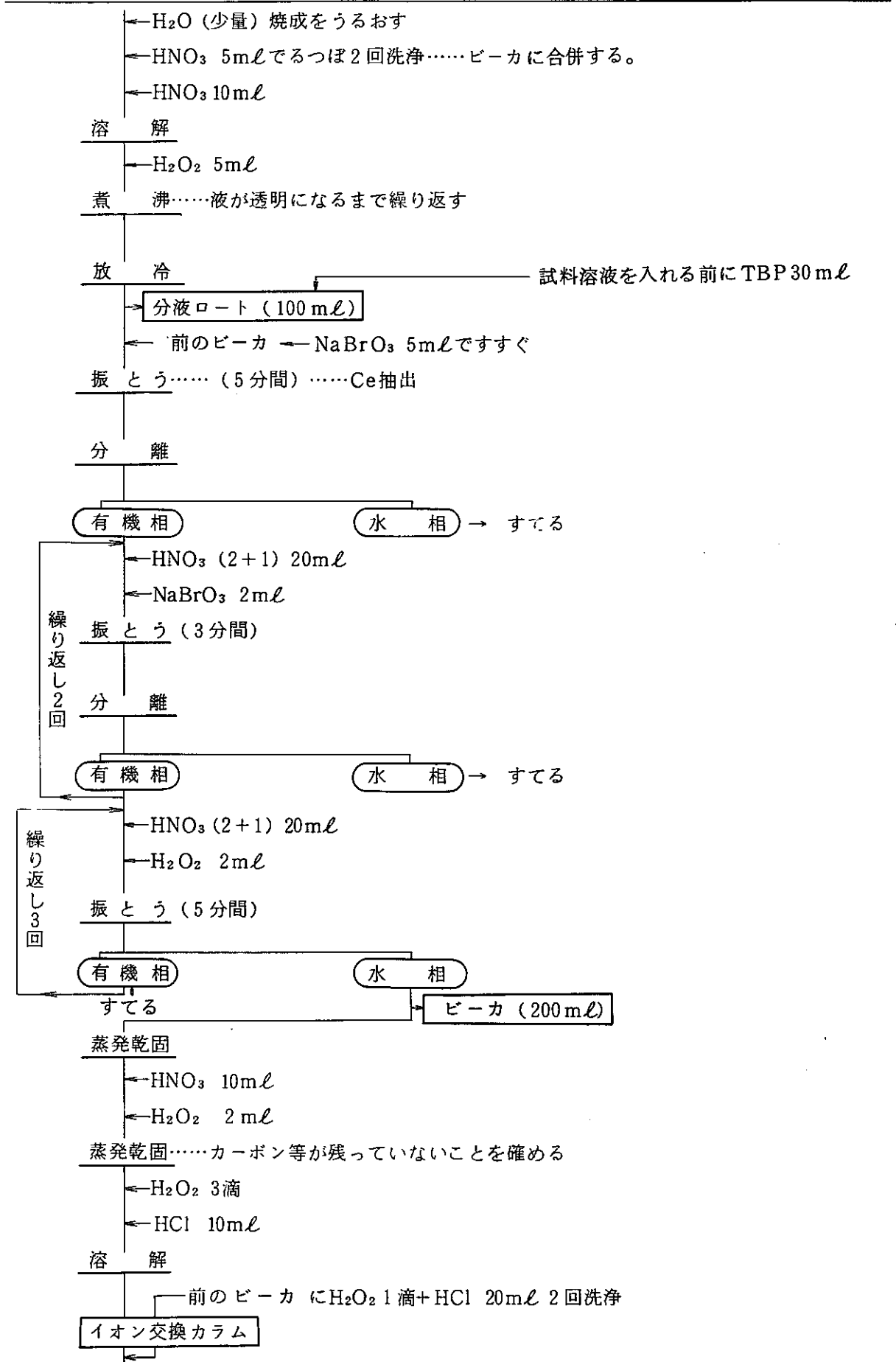
Ce(IV), 臭素酸ナトリウム, および硝酸はいずれも強酸化剤であるから使用済のTBPは水洗したのち、有機廃液溜に入れる。水洗をおこたると自然発火等不慮の事故の原因となるので注意を要す。

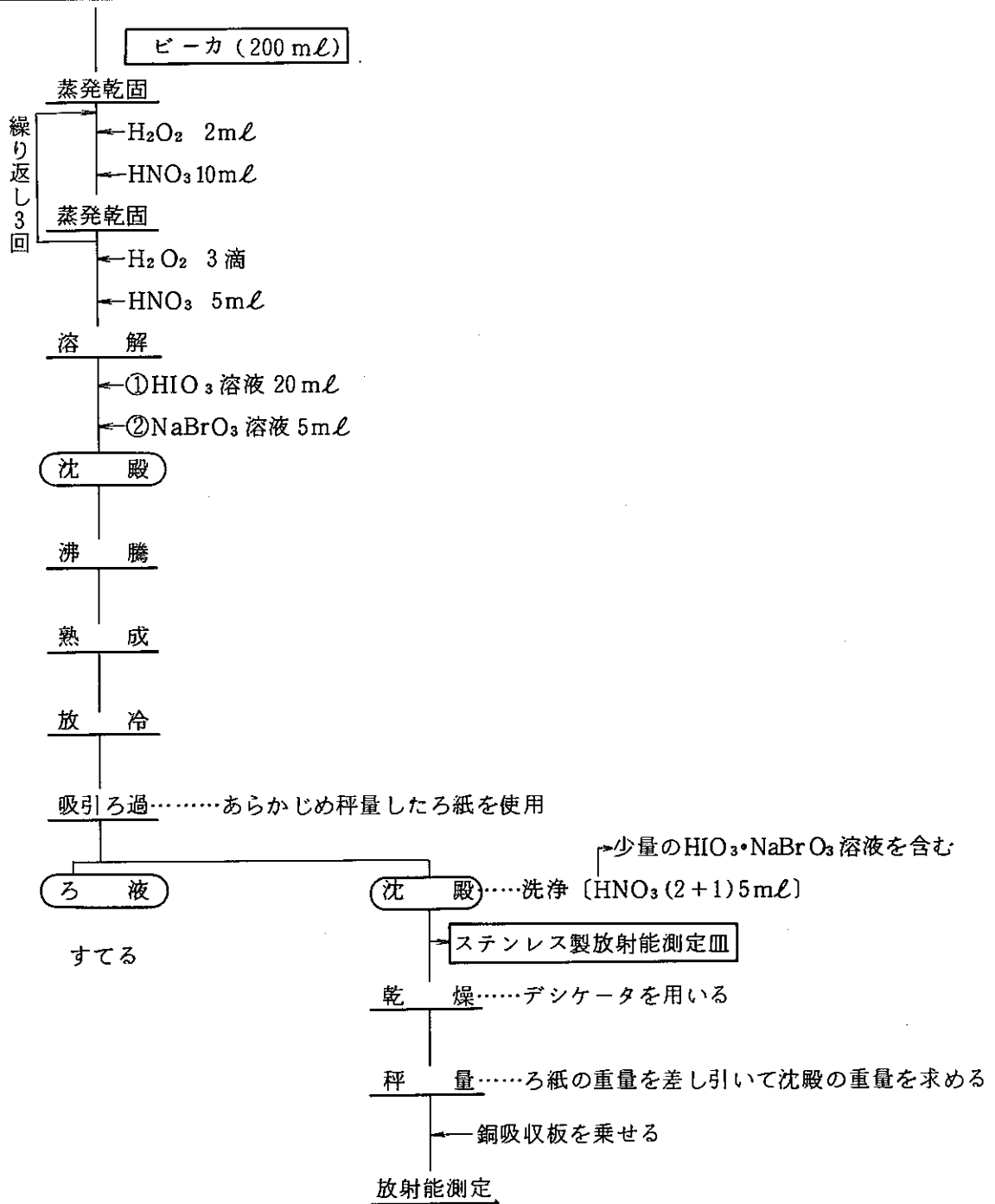
文 献

- (1) J. C. Warf, J. Am. Chem. Soc. 71, 3257 ~ 8 (1949)
- (2) 大和也, 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・化学分科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)

8. 工程図







海産生物灰および魚網灰中の $^{239,240}\text{Pu}$ の分析法

1. 要 旨

灰試料を硝酸、過酸化水素で湿式灰化後、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。

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/20g以上の乾燥試料に適用する。この場合、試料20gを用い、15時間計測したときの誤差は約30%である。

3. 試薬、器具

試 薬

- 1) ^{236}Pu 溶液：10dpm/ml (正確に壊変率を求めておく。)
- 2) 硝 酸：(3+2), (1+1), (1+10)
- 3) 塩 酸 (7+3)
- 4) 硫 酸 (1+19)
- 5) 過塩素酸
- 6) アンモニア水 (1+1)
- 7) 過酸化水素水
- 8) オクチルアルコール
- 9) 溶離液 (イまたはロ)
 - イ) ヨウ化水素酸 塩酸混合溶液 (HI : 0.1 M, HCl : 8M) ヨウ化水素酸 (57%) 136 ml と塩酸 708 ml を混合し水で正確に 1 l とする。
 - ロ) フッ化水素酸 硝酸混合溶液 (HF : 0.01M, HNO₃ : 0.4 M) フッ化水素酸 (46%) 0.5 ml と硝酸 60 ml を混合し水で 1333 ml にする。
- 10) 陰イオン交換樹脂：(イ)ダイヤイオン SA#100 (100~200 mesh) または(ロ)Dowex 1×8 (100~200 mesh) を次のようにコンデショニング (Conditioning) する。
 1. 樹脂 500 ml を 3 l のビーカーに入れ、2 l の水を加えよく攪拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄をデカンテーションにより除く。この操作を 3 回繰返す。
 2. 水酸化ナトリウム溶液 (120 g NaOH/l) を 1 l 加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 3. 1 l の水を加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 4. 塩酸 (1+1) 2 l を加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 5. 1. の要領で樹脂を水洗する。

6. 水に浸したまま保存する。
7. 使用直前に樹脂10mℓを図1のカラムにつめ、水10CV、硝酸(3+2)10CVを流す。

器 具

- 1) イオン交換用カラム：図1
- 2) 塩化ビニルタンク：200ℓ
- 3) 電着セル：図2
- 4) 電着板：厚さ1mm、直径13mm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(有効面積450mm²)
- 7) 検出器用真空容器
- 8) 波高分析器

4. 安 全

フッ化水素酸、塩酸、硝酸、あるいはアンモニア水、過酸化水素水などの皮ふ、眼への飛散または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料(灰) 20gを正確に秤りコニカルビーカ(1ℓ)に採り、 ²³⁸ Pu標準溶液を正確に0.1mℓ加える。	
2) HNO ₃ (1+1) 50mℓを加え蒸発乾固する。	2) 泡が多量に出る場合はオクチルアルコールを滴加する。
3) H ₂ O ₂ 50mℓを加え蒸発乾固する。	3) 試料の色が白色にならない場合には繰返す。
4) HNO ₃ (3+2) 200mℓを加え加温溶解する。	4) 時計皿で蓋をして溶解する。
5) 冷却後、ろ紙(5A)でろ過しビーカ(300mℓ)に受ける。	
6) 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2.0mℓ/min以下で通す。 HNO ₃ (3+2) 30mℓずつ3回、HCl(5+1) 50mℓずつ4回順次カラムを洗浄する。	
7) 溶離液40mℓを通しプルトニウムを溶離する。 流出液はビーカ(50mℓ)に受け蒸発乾固する。 HClO ₄ 1mℓを加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾	7) 精密な分析を行う場合HI-HClを用い石英ビーカに受ける。

操 作	備 考
<p>固する。</p> <p>8) H₂SO₄ (1+19) 10mℓ 加え加温溶解する。 冷却後メチルレッド指示薬(溶液)を1滴, 滴加する。</p> <p>9) メチルレッドの赤色が黄色に変色するまでよく攪拌しながらアンモニア水を滴加する。</p> <p>10) よく攪拌しながら溶液が赤色に変色するまでH₂SO₄ (1+19)を滴加する。赤色を呈したのちさらに3滴過剰に硫酸(1+19)を滴加する。</p> <p>11) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。 ピーカを水で洗い, 洗液も加える。</p> <p>12) 白金電極の先が電着液につかるようにし, 電着装置にセットする。DC 1Aで2時間以上通電する。</p> <p>13) 2滴のアンモニア水(1+1)を滴加し, さらに1分間通電する。</p> <p>14) 装置からセルを外し, 電解液を捨てる。セルの内側をよく洗浄したのち, 電着板を取り出す。</p> <p>15) 電着板を水でよく洗い乾燥後, 電熱器上で5分間電着板を赤熱する。</p> <p>16) 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。</p> <p>17) 標準プルトニウム線源と同じチャンネル範囲の計数(S₁, S₂)を読みとり計算する。データの読み出しは, 組込のプリンタで行う。</p> <p>18) 次式に従ってプルトニウムを定量する。</p>	<p>10) この操作で溶液のPHが2となる。</p> <p>11) 電着セルを図2に示す。</p> <p>16) 波高分析器は²³⁶Pu, ²³⁸Pu, ²³⁹Pu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。またバックグランドもあらかじめ15時間以上測定しておく。</p>

6. 計 算

$$^{239} \text{ } ^{240} \text{Pu (pCi/g) A} = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22} \cdot \frac{1}{W}$$

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

$$Y = \frac{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}}{\frac{f}{100} \cdot K} \cdot 100 (\%)$$

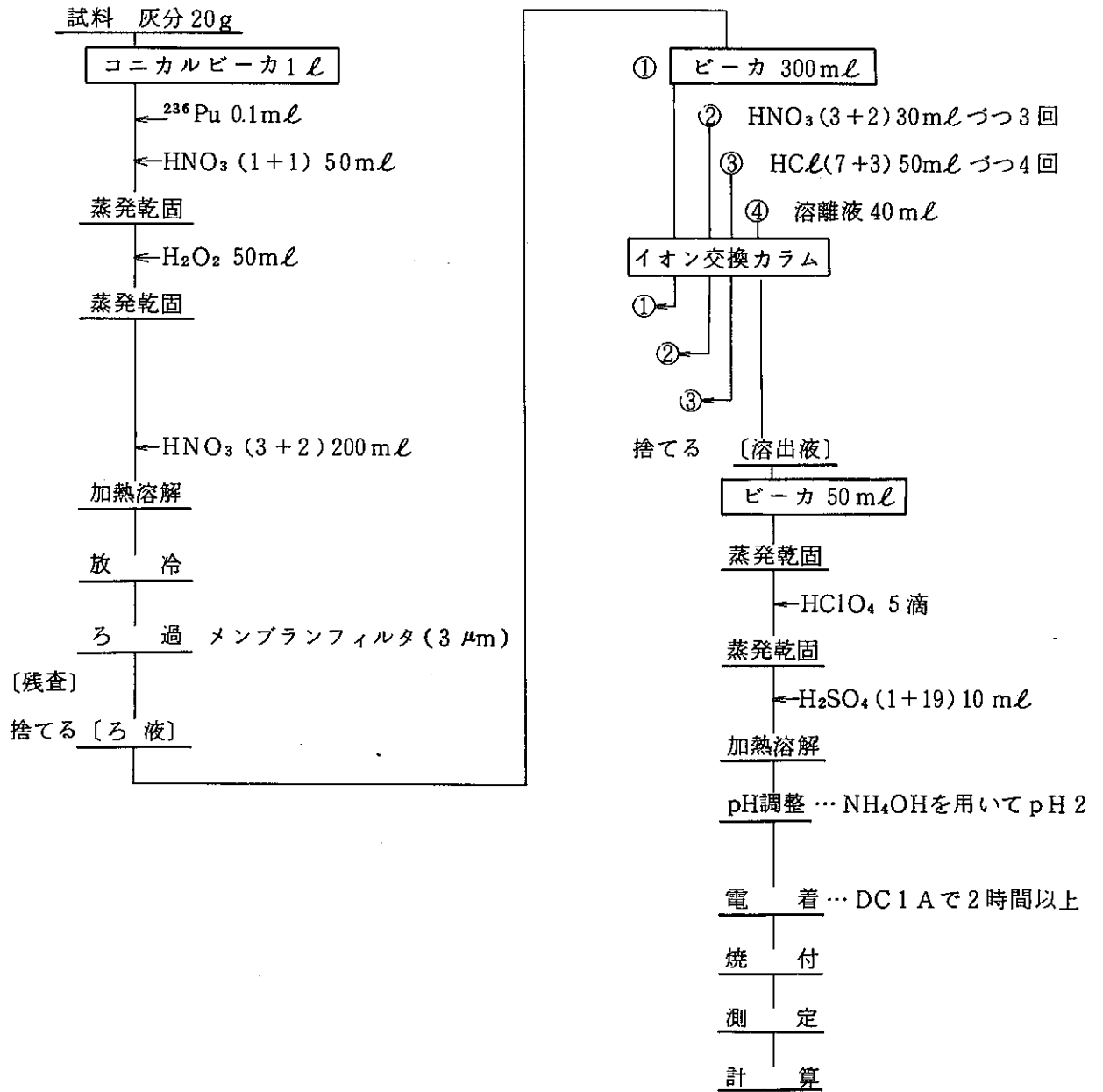
ここで

- A : Pu-239, 240 放射能濃度 (pCi/g)
 σ_A : Pu-239, 240 放射能濃度の誤差 (pCi/g)
 K : スパイクした Pu-236 量 (dpm)
 σ_K : スパイクした Pu-236 量誤差 (dpm)
 t : 試料測定時間 (分)
 t_b : B. G. 測定時間 (分)
 S_1 : 試料測定における Pu-239, 240 チャンネル計数値 (counts)
 S_2 : 試料測定における Pu-236 チャンネル計数値 (counts)
 B_1 : B. G. 測定における Pu-239, 240 チャンネル計数値 (counts)
 B_2 : B. G. 測定における Pu-236 チャンネル計数値 (counts)
 Y : 回収率 (%)
 f : 計数効率 (%)
 W : 試料量 (g)

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 (3), 449 (1971)。
- (3) 長沢, 坏: 原燃公社東海事業所資料, No. 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)

7. 工程図



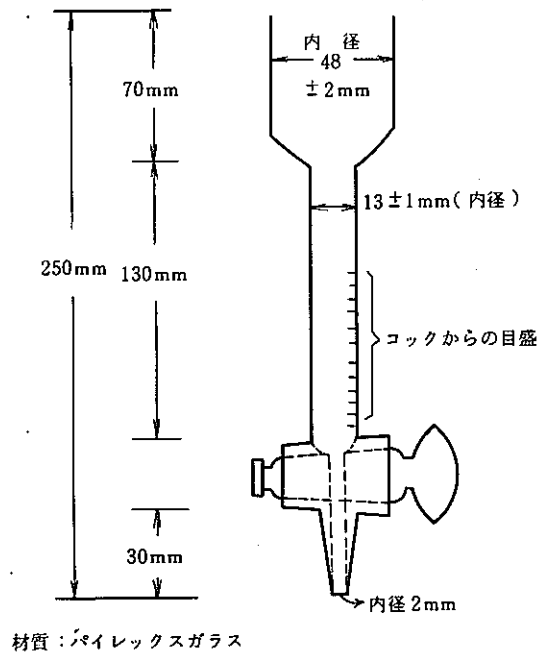


図1 イオン交換カラム

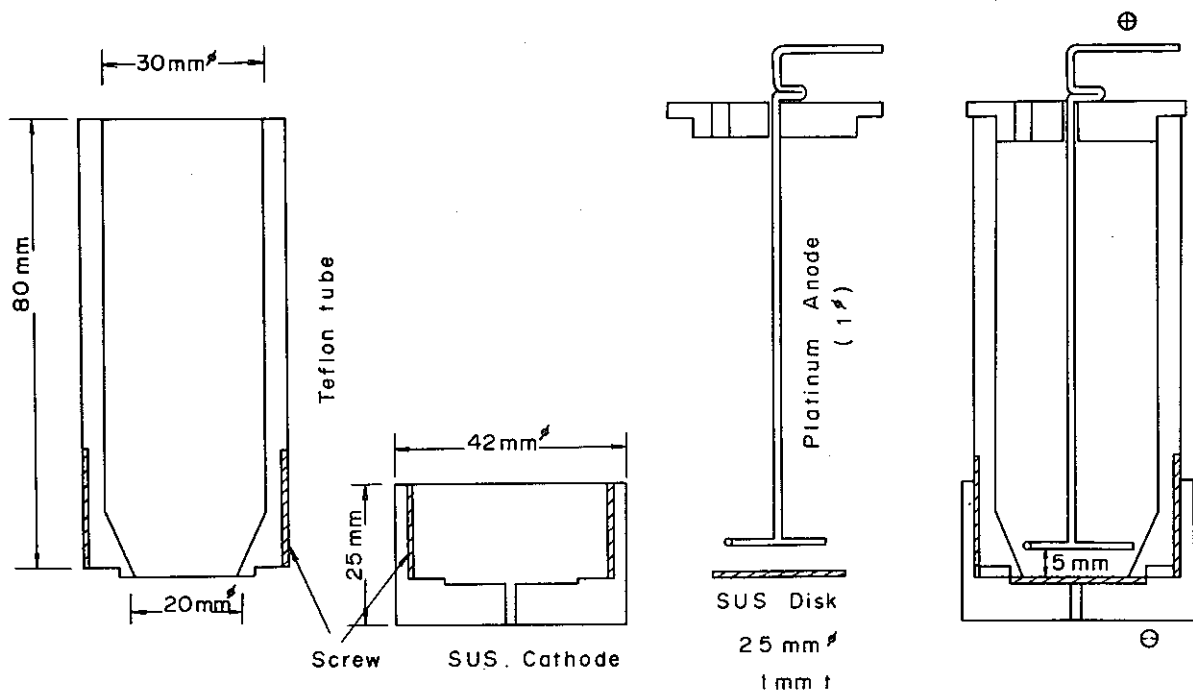
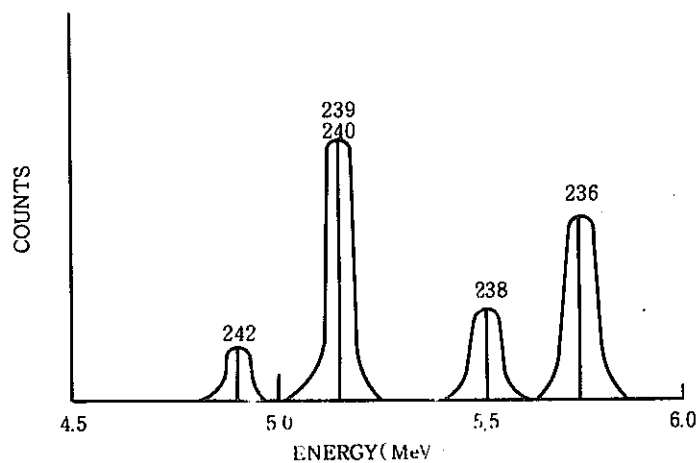


図2 電着セル

プルトニウム同位体の核データ

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²³⁶Pu, ²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²⁴²Pu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下図のようになる。



プルトニウムα線スペクトル

核データ

核種	α線エネルギー (MeV)	放出率(%)	半減期(年)
Pu-236	5.77	69	285
	5.72	31	
Pu-238	5.50	72	86.4
	5.46	28	
Pu-239	5.16	73	2.44 × 10 ⁴
	5.15	15	
Pu-240	5.17	76	6537
	5.12	24	
Pu-242	4.90	76	3.9 × 10 ⁵
	4.86	24	

船体片の放射能分析法

本法は「Ge (li) 検出器を用いた γ 線スペクトロメトリ」(40-221-55-GELI-01(1979)) に準ずるものとする。

海水および河川水中のウランの分析法

1. 要 旨

試料に硝酸を加え加熱沸騰させ、炭酸ガスを除いたのちウランを水酸化第二鉄と共沈させ捕集する。

沈殿を塩酸に溶解しMIBKにより鉄を除去後陰イオン交換分離により精製後、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波高分析器でUの α 線を定量する。

2. 適用範囲および分析精度

本法は天然ウランの量が0.05 pCi以上の試料に適用する。

この場合、海水 200 ℓを用い、15 時間計測したときの誤差約 30 %である。

3. 試薬・器具

試 薬

- 1) ^{232}U 溶液：10dpm/mℓ (正確に 1mℓ を電着し、当該検出器で測定し濃度を求めておく。
- 2) 硝酸，(1+1)，(1+13)
- 3) 塩酸，(7+3)，(1+119)
- 4) 過塩素酸
- 5) アンモニア水，(1+100)：新品のものを用いる。
- 6) メチルオレンジ：1%
- 7) メチルイソブチルケトン：Metry iso-Butyl Ketone (MIBK)
- 8) 塩化第二鉄 (5mg Fe/mℓ)：特級塩化第二鉄 ($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 12.1g を塩酸 (1+1) 50mℓ に溶解し水で 500mℓ にする。
- 9) 陰イオン交換樹脂
 - イ) ダイヤイオン SA# 100 (100 ~ 200 mesh) または
 - ロ) Powe x 1×8 (100 ~ 200 mesh) を必要だけとり水に浸し、かきませた後数分間放置する。
浮遊している樹脂を捨て 5mℓ を図 1 のカラムにつめる
水 10CV，塩酸 (7+3) 10CV で洗浄し樹脂をコンデショニングする。
- 10) 硫酸 (1+19)
- 11) メチルレッド指示薬：メチルレッド 100mg をアルコール 100mℓ に溶解する。

器 具

- 1) イオン交換カラム (図 1)
- 2) 試料皿：ステンレス製 直径 2.54mm 高さ 6.1mm (1"φ)
- 3) 赤外線乾燥器

4) 電熱器

5) 低バックグラウンド 2πガスフロー型α-カウンタ (Aloka製)

4. 安 全

酸またはアンモニアガスの眼、皮膚への飛散に注意する。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料 1 ℓ ずつ 2 ケを正確に秤り、ビーカ (3 ℓ) にとりウラン標準溶液 0.1 ml をスパイクする。Fe 担体溶液 2 ml を両方に加える。	1) ウラン標準溶液は回収率補正用に加え比較対象試料とするものでエッペンドルフマイクロピペットを用いる。分析操作は以下同一に行う。
2) 硝酸 10 ml を加え 10～20 分間 ヒータ により沸騰させる。	2) CO ₂ ガスを追い出す。
3) ヒータ からおろし、メチルオレンジ 2～3 滴を加え、よく混ぜ新しいアンモニア水を試料が黄変するまで加え中和する。	3) 炭酸ガスを含まないアンモニア水を用いる。 アンモニアガスを吹き込む方がよい。
4) 時計皿でフタをして 20 分間加温し、沈殿を熟成する。	
5) 沈殿を沈降させたのち、上澄から順次ろ紙 (5 A) でろ過する。	
6) 沈殿を新しく調整したアンモニア水 (1 + 100) で洗浄する。	6) 希釈水は沸騰させ、炭酸ガスを除いた水を用いる。
7) 沈殿を温硝酸 (1+1) で溶解しビーカ (100 ml) に受ける。	7) ビーカ (3 ℓ) の器壁に残った沈殿も温硝酸で溶解しろ過する。
8) 蒸発乾固	
9) 塩酸 (7+3) 20 ml で加温溶解する。	
10) 放冷後、分液ロート (50 ml) に移し、MIBK 20 ml を加え激しく振とうし、鉄抜きを行う。	
11) 水層をガラスウールフィルタでろ過して、ビーカ (100 ml) に受け蒸発乾固する。	11) MIBK はフィルタに付着する。水 3 ml で 2 回洗浄する。
12) 過塩素酸 1 ml を加え蒸発乾固する。	
13) 塩酸 (7+3) 20 ml を加え加熱溶解する。	
14) 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 ml/min 以下で通す。	
15) 塩酸 (7+3) 20 ml ずつ 3 回通し、カラムを洗浄する。	
16) H ₂ SO ₄ (1+19) 10 ml 加え加温溶解する。 冷却後メチルレッド指示薬 (溶液) を 1 滴、滴加する。	
17) メチルレッドの赤色が黄色に変色するまでよく攪拌しながらアンモニア水を滴加する。	

操 作	備 考
<p>18) よく攪拌しながら溶液が赤色に変色するまで H_2SO_4 (1+19)を滴加する。赤色を呈したのちさらに3滴過剰に硫酸(1+19)を滴加する。</p> <p>19) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。 ビーカーを水で洗い、洗液も加える。</p> <p>20) 白金電極の先が電着液につかるようにし、電着装置にセットする。DC 1Aで2時間通電する。</p> <p>21) 2滴の濃アンモニア水を滴加し、さらに1分間通電する。</p> <p>22) 装置からセルを外し、電解液を捨てる。セルの内側をよく洗浄したのち、電着板を取り出す。</p> <p>23) 電着板を水でよく洗い乾燥後、電熱上で電着板を5分間赤熱する。</p> <p>24) 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ウランを測定する。測定時間は15時間以上行なう。</p> <p>25) 標準ウラン線源と同じチャンネル範囲の計数(S_1, S_2)を読みとり計算する。データの読み出しは、組込のプリンタで行う。</p> <p>26) 次式に従ってウランを定量する。</p>	<p>18) この操作で溶液のpHが2.0となる。</p> <p>19) 電着セルを図2に示す。</p> <p>24) 波高分析器は$^{232}\text{U}, ^{238}\text{U}, ^{234}\text{U}, ^{235}\text{U}$の標準試料で調整しウラン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。</p>

6. 計 算

$${}^{234+238}\text{U (pCi/Sample) } A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22}$$

$$\sigma A = A \cdot \sqrt{\frac{S_1 t_b^2 + B_1 t^2}{(S_1 t_b - B_1 t)^2} + \frac{S_2 t_b^2 + B_2 t^2}{(S_2 t_b - B_2 t)^2} + \left(\frac{\sigma K}{K}\right)^2}$$

$$Y = \frac{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}}{\frac{f}{100} \cdot K} \cdot 100 (\%)$$

ここで

- A : ${}^{234+238}\text{U}$ 放射能濃度 (pCi/Sample)
 σA : ${}^{234+238}\text{U}$ 放射能濃度の誤差 (pCi/Sample)
 K : スパイクしたU-232量 (dpm)
 σK : スパイクしたU-232量誤差 (dpm)
 t : 試料測定時間 (min)
 t_b : B, G 測定時間 (min)
 S_1 : 試料測定におけるU-234チャンネル計数值プラスU-238計数值 (counts)
 S_2 : 試料測定におけるU-232チャンネル計数值 (counts)
 B_1 : B, G 測定におけるU-234チャンネル計数值プラスU-238計数值 (counts)
 B_2 : B, G 測定におけるU-232チャンネル計数值 (counts)
 Y : 回収率 (%)
 f : 計数効率 (%)

7. 文献と解説

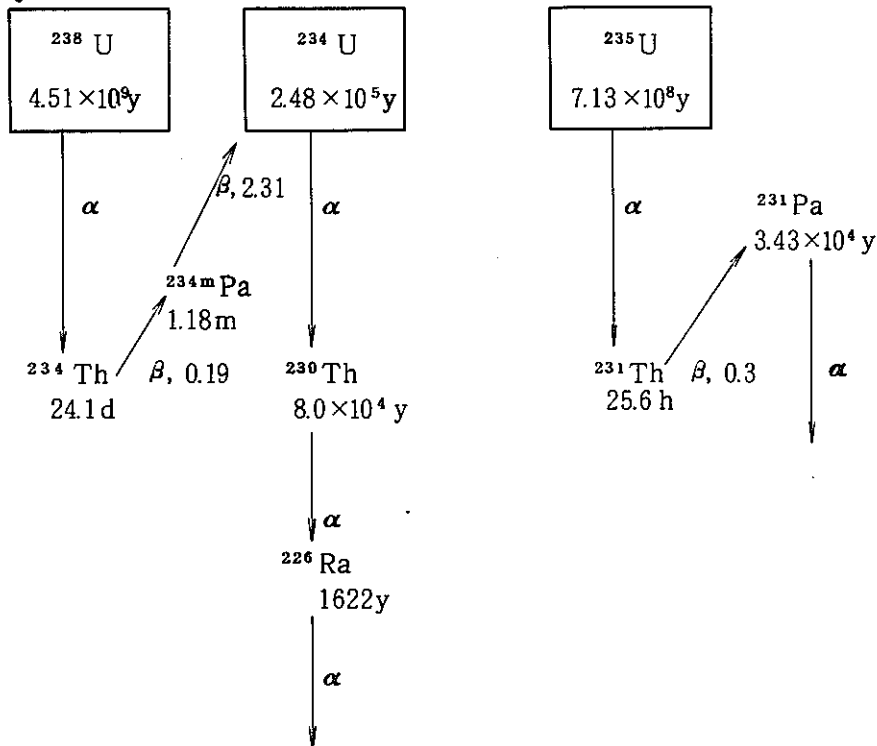
文 献

- 1) 尾方 昇 海水中のウランの採取 (1) 日本原子力学会誌 **10** (12) 672-678 (1968)
- 2) S. B. Savvin, Analytical Use of Arsenazo III
 - (I) Talanta **8** 673-685 (1961)
 - (II) ibid **11** 1-6 (1964)
 - (III) ibid **11** 7-19 (1964)
- 3) 阪上正信, 市川倫夫, 微量ウランのケイ光定量, 分析化学 **10**, 645-651 (1961)
- 4) 赤石 準, 矢部 明, 固体蛍光法によるウランの定量法 JAERI-memo 3622 (1969)

5) 後藤秀弘, メチルイソブチルケトン抽出による金属の分析化学と工業, 18(8) 1167-1172 (1965)

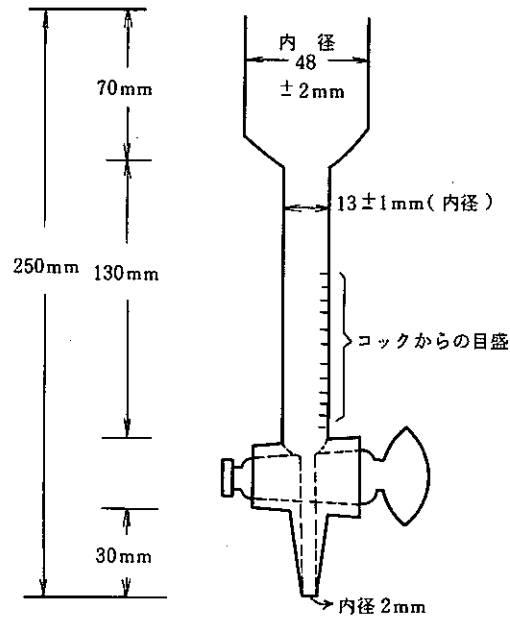
解 説

天然ウラン中には²³⁸U, ²³⁴U, および²³⁵Uが存在しており, これらの壊変形式はいずれもα壊変である。またウランは, 壊変系列をつくりそれらの初めの部分は下図のようになり, また, そのとき放出するα線およびその放出率は下表のとおりである。ここに示したウランの分析法は天然ウランに限られ, 濃縮前後のウランに対しては正確なウラン量は与えず, 単に放射エネルギーを示すことになる。



核 種	α線のエネルギー [MeV]と放出率	存在比
²³⁸ U	4.20 (0.75), 4.15 (0.25)	99.3
²³⁴ U	4.77 (4.72), 4.72 (0.28)	0.0
²³⁵ U	4.58 (0.08), 4.40 (0.57), 4.37 (0.18)	0.7

また, 4.2 MeVのα線の空気中における飛程は約2.6cmにすぎない。これは, 3.4 mg/cm²の厚さでシャヘイされることとなり, 従って試料皿にマウントされるウラン量もこれを十分に下まわる程度にする必要がある。またその場合, 計数効率も同程度のウラン量で求めておくことが望ましい。



材質：パイレックスガラス

図1 イオン交換カラム

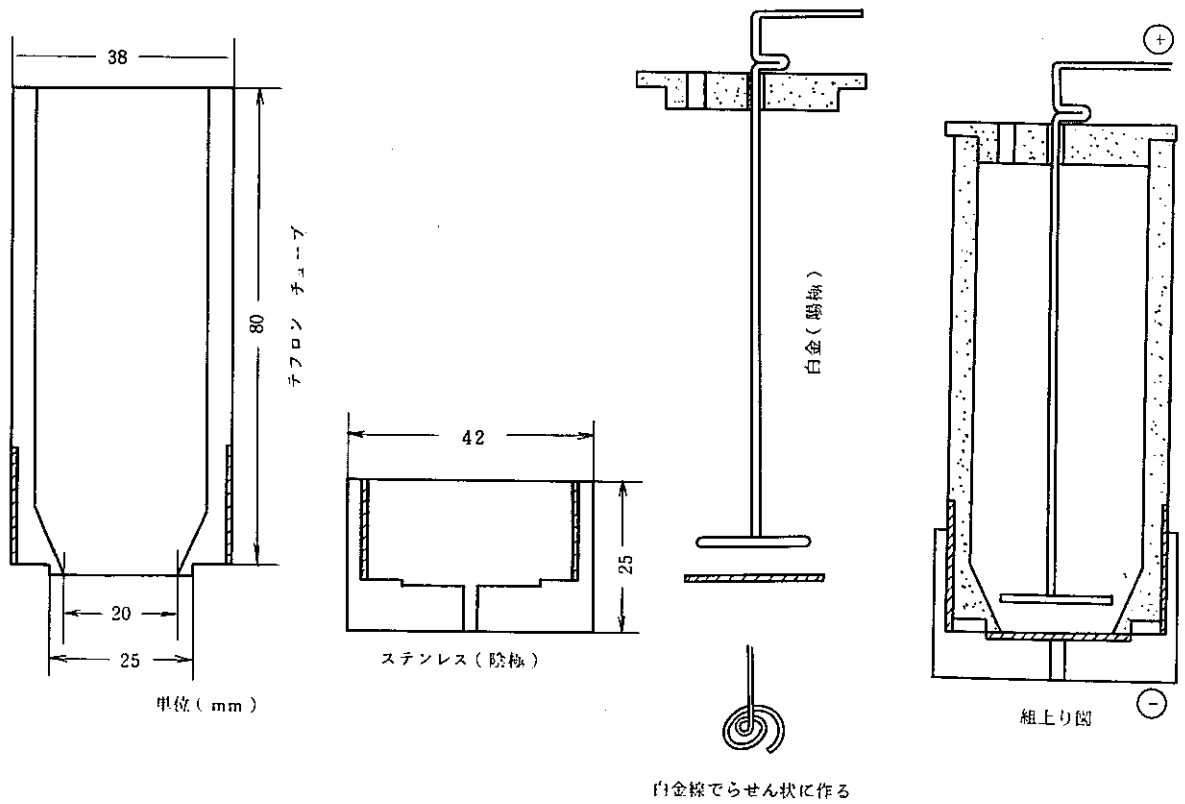


図2 電着セル

表1 ウランの主要同位体の核データなど

同位体	半減期(年)	α 線のエネルギー (放出率) (MeV)	比放射能(dpm/ μ g)
^{232}U	72	5.32 (68%) 5.27 (32%)	
^{233}U	1.62×10^5	4.82 (83%) 4.78 (15%)	2.1×10^4
^{234}U	2.47×10^5	4.77 (72%) 4.72 (28%)	1.4×10^4
^{235}U	7.1×10^8	4.58 (8%) 4.40 (57%) 4.37 (18%)	4.8
^{236}U	2.39×10^7	4.49 (76%) 4.44 (24%)	1.4×10^2
^{238}U	4.51×10^9	4.20 (75%) 4.15 (25%)	0.74

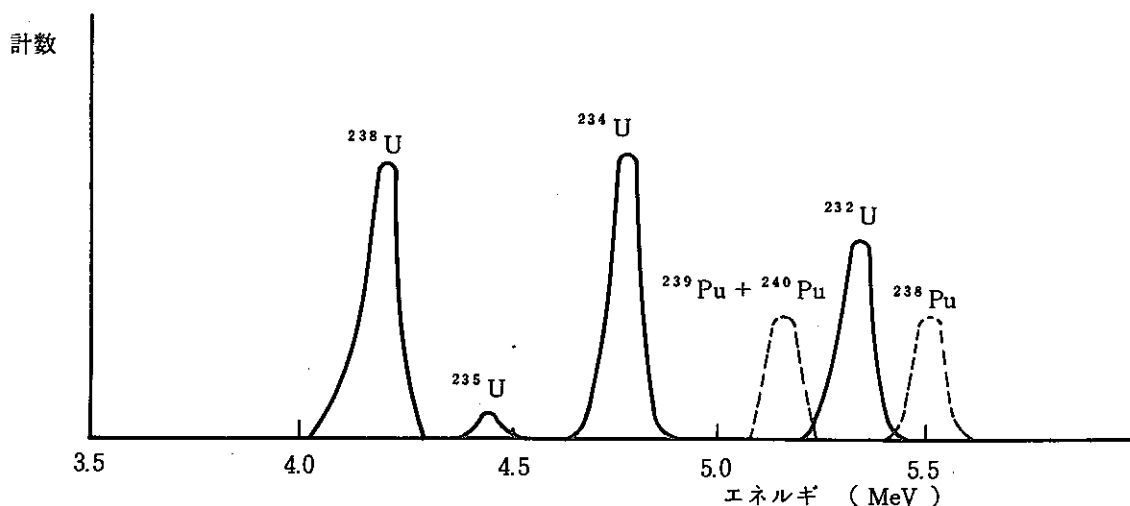


図3 ウラン同位体の α 線スペクトル図の例 (天然ウラン + ^{232}U)

機 器 分 析

NaI (Tl) 検出器を用いた γ 線スペクトロメトリ

1. 要 旨

本法はダスト捕集用ろ紙等及び野菜、牛乳等に含まれる、 ^{137}Cs ^{131}I 等を NaI (Tl) 検出器で測定し、光電ピーク面積法によって定量する方法である。

2. 適用範囲および精度

本法は HE-40 ろ紙の場合 50 pCi/ろ紙以上の ^{137}Cs および ^{131}I を含有するものに適用できる。野菜・牛乳の場合は 170 pCi/700 ml 以上の ^{137}Cs および ^{131}I を含有するものに適用できる。この場合 5000 秒測定で信頼度 99.73% の精度である。

3. 装置および接続

装 置

1) 多重波高分析装置 (M. C. P. H. A.)	東芝 EDS - 34801
2) NaI (Tl) シンチレーション検出器	堀場製作所 5"径×4"厚 (PMT は RCA - 4524)
3) 比例増幅器	ORTEC - 276
4) 高圧電源	FLUKE - 412B
5) 標準ビン電源	NAIG D-101
6) デジタルプリンタ	ST - 2260 L
7) X - Y レコーダ	横河電機製 YEW - 3077
8) 遮蔽体	遮蔽厚 鉛 100 mm 内寸法 600×600×700 mmH 内張り 銅、カドミウム、無色透明 塩ビ

接 続

図 1 のとおり

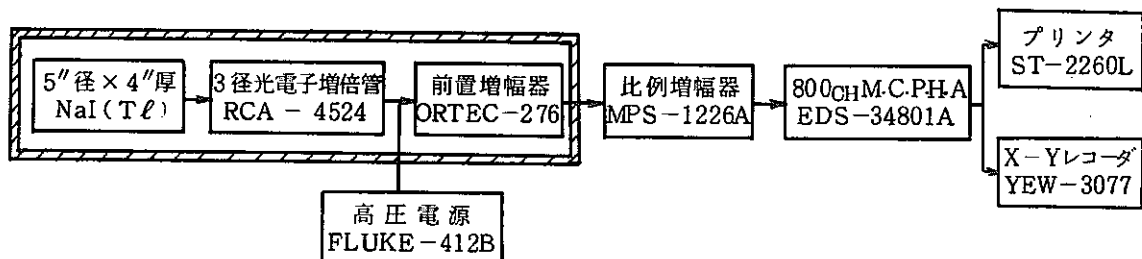


図 1 NaI (Tl) 検出器接続図

4. 装置の設定条件

1) 多重波高分析装置

使用チャンネル	400 CH
ZERO LEVEL	0.05
UPPER LEVEL	MAX
入力結合方式	AC
LIVE/TRUE	LIVE
MANUAL/AUTO	MANUAL
GAIN	1/1, 1.0
EXP	AMPGAIN × 1
PULSEWIDTH	2

2) 比例増幅器

COARSE GAIN	32
FINE GAIN	3.20
INPUT MODE	(+)
OUTPUT MODTH	(+), UNIPOLAR

ここでGAINの設定は標準線源を用いて400 CHを2800 KeVとなるようにする。

INPUT MODE は前置増幅器からの信号をオシロスコープにより、正か負かを判別し設定する。


3) 高圧電源

+約800 V

5. 測定

5-1 標準線源による校正式のもめかた。

作業手順	備考
1) 前記の接続および設定条件が正しいか確認した後 M.C.P.H.A. と高圧電源・ビン電源のスイッチをON にしておく。	1) 高圧電源は接続後、メインスイッチをONにして、除々に設定条件に昇げていく。
2) 標準線源を検出器の上部中央に置き遮蔽体の扉を閉める。	2) 標準線源は5cm径ステンレス皿 (11容器)に紙をのせ、線源を滴下、乾燥後密封したものである。

作業手順	備考
<p>3) M.C.P.H.A.の前面にあるDISPLAYスイッチを押したあと、MEMORY CLEARスイッチを押してデータを消去する。</p> <p>4) 次にPRESETつまみで測定時間を500秒に設定し、MEASUREスイッチを押し測定を開始する。</p> <p>5) 設定した測定時間が経過すればSTOPランプがついて測定が終了する。</p> <p>6) デジタルプリンタの電源スイッチを入れM.C.P.H.A.の前面のREAD MODEをNに設定し、READ FORMを5c/sに設定する。</p> <p>7) 次にDATA IN/OUTスイッチを押しデータをプリンタで打ち出す。</p> <p>8) データよりピークチャンネルを読み取り、正方眼紙にチャンネルとエネルギーの関係をプロットする。これはほぼ直線となりエネルギー校正曲線と読ぶ。</p>	<p>図2 ステンレス皿試料容器を使用した標準試料の例 (11容器)</p> 

5-2 環境試料の測定

5-2-1 ダストろ紙の測定方法

作業手順	備考
<p>1) サンプルしたろ紙を11容器に入れビニール等で密封する。外側をアルコールで拭いて検出器が汚染されないように注意する。また表面に試料番号を明記する。</p> <p>2) この試料を遮蔽体の扉を開けて、検出器の上部中央に置く。(前回測定した試料がある場合はそれを取り除く。) 遮蔽体の扉を完全に閉じる。</p> <p>3) M.C.P.H.A.の前面にあるDISPLAYスイッチを押したあと、MEMORY CLEARスイッチを押しデータを消去する。</p> <p>4) 次にPRESETつまみで測定時間を5000秒に設定し、</p>	

作 業 手 順	備 考																
<p>MEASUREスイッチを押し測定を開始する。</p> <p>5) 設定した測定時間が経過すればSTOPランプがついて測定が終了する。</p> <p>6) デジタルプリンタの電源スイッチを入れM.C.P.H.A.の前面のREAD MODEをN-SUPに設定し、READ FORMを5c/sに設定する。</p> <p>7) 次にDATA IN/OUTスイッチを押しデータをプリンタに打ち出す。</p> <p>8) デジタルプリンタにデータを打ち終わったら、電源のスイッチをOFFにし、X-YレコーダのスイッチをONにする。</p> <p>9) M.C.P.H.A.の前面のREAD MODEをNに設定し、READ FORMを2c/sに設定する。</p> <p>10) DISPLAYスイッチを押し画面上のスペクトルがどの部分もオースケールしないようにしかも全体が一番大きくなるようにANALOG FULLSCALEを設定する。</p> <p>11) DATA IN/OUTを押してデータをX-Yレコーダに描く。</p> <p>12) X-Yレコーダにデータを出し終わったら、レコーダのスイッチをOFFにする。</p> <p>13) データの書かれたデジタルプリンタ用紙およびレコーダ用紙の右隅に測定条件を記入しておく。 (図-3を参照)</p>	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;">測定日 年 月 日</td> <td style="width: 50%;">測定時間 秒</td> </tr> <tr> <td>試料番号</td> <td>試料名</td> </tr> <tr> <td>採取日 年 月 日</td> <td>測定者</td> </tr> <tr> <td>試料形状</td> <td>試料重量 WEY g DRY g</td> </tr> <tr> <td>試料容積 cm³</td> <td>測定容器</td> </tr> <tr> <td>検出器</td> <td>測定位置</td> </tr> <tr> <td>チャンネル幅 keV/CH</td> <td>分析エネルギー ~keV</td> </tr> <tr> <td>遮蔽体</td> <td>データ処理法</td> </tr> </table>	測定日 年 月 日	測定時間 秒	試料番号	試料名	採取日 年 月 日	測定者	試料形状	試料重量 WEY g DRY g	試料容積 cm ³	測定容器	検出器	測定位置	チャンネル幅 keV/CH	分析エネルギー ~keV	遮蔽体	データ処理法
測定日 年 月 日	測定時間 秒																
試料番号	試料名																
採取日 年 月 日	測定者																
試料形状	試料重量 WEY g DRY g																
試料容積 cm ³	測定容器																
検出器	測定位置																
チャンネル幅 keV/CH	分析エネルギー ~keV																
遮蔽体	データ処理法																

図3 測定条件の記載様式

5-2-2 野菜・牛乳の測定方法

作業手順	備考
<p>1) 野菜の場合は、ミキサで液状にする。</p> <p>2) 01容器に試料を入れ蓋をする。テープで溶液がこぼれないように確実に密封し表に試料番号、重量を明記する。次にこの試料をビニール袋に入れ完全に試料が外にもれないようにする。</p> <p>3) この試料を遮蔽体の扉を開けて、検出器上部中央に置く。(前回測定した試料等がある場合はそれを取り除く。)扉を完全に閉じる。</p> <p>4) M.C.P.H.A.の前面にあるDISPLAYスイッチを押したあと、MEMORY CLEARスイッチを押してデータを消去する。</p> <p>5) 次にPRESETつまみで測定時間を500秒に設定し、MEASUREスイッチを押し測定を開始する。</p> <p>6) 設定した測定時間が経過すればSTOPランプがついて測定が終了する。</p> <p>7) デジタルプリンタの電源スイッチを入れM.C.P.H.A.の前面のREAD MODEをNに設定し、READ FORMを5c/sに設定する。</p> <p>8) 次にDATA IN/OUTスイッチを押しデータをプリンタに打ち出す。</p> <p>9) デジタルプリンタにデータを打ち終わったら、電源のスイッチをOFFにし、X-YレコーダのスイッチをONにする。</p> <p>10) M.C.P.H.A.の前面のREAD MODEをNに設定し、READ FORMを2c/sに設定する。</p> <p>11) DISPLAYスイッチを押し画面上のスペクトルがど</p>	<p>1) このように、生の試料をγスペクトル分析にかける場合、あらかじめ特定のジオメトリにし、検出器および遮蔽体内部の汚染に注意する必要がある。よって左記に示すような操作をする。このことを試料調製と呼ぶ。</p> <p>2) 01容器とは、130径×73高×1厚mmの透明塩ビ容器である。</p>

作業手順	備考
<p>の部分もオーバースケールしないようにしかも全体が一番大きくなるように ANALOG FULLSCALE を設定する。</p> <p>12) DATA IN/OUT を押してデータを X-Y レコーダに描く。</p> <p>13) X-Y レコーダにデータを出し終えたら、レコーダのスイッチを OFF にする。</p> <p>14) データの書かれたデジタルプリンタ用紙およびレコーダ用紙の右隅に測定条件を記入しておく。</p> <p>(図-3 を参照)</p>	

6. 計 算

光電ピーク法による核種定量

1) ピーク境界の決定

ピークの開始チャンネルは図4のように計数値が上がりはじめる1つ前のチャンネルとし、ピーク終了チャンネルは計数値が次のチャンネルにほぼ等しくなったところとする。(それぞれaおよびbチャンネルとする)。

2) 一核種につき2つ以上のピークがある場合、定量に用いるピークは他のピークやコンプトンエッジおよびバックグランドピークの影響のなるべく少ないもの、またガンマ線放出率の大きいものを用いるのがのぞましい。

3) 定量しようとするときピークのピークチャンネルpを0.5チャンネルの精度で読みとる。pを中心として左右にℓチャンネルずつとり(p-ℓ, p+ℓチャンネル)、この(p-ℓ)~(p+ℓ)チャンネル間の計数値の総和(積分値)Pカウントを求める。すなわちiチャンネルの計数値をNiとすると、

$$P = \sum_{i=p-\ell}^{p+\ell} N_i - \frac{1}{2} (N_{p-\ell} + N_{p+\ell}) \quad (1)$$

の値、すなわちピーク境界としては、全く他のピークやコンプトンエッジ等の影響の無い場合には1)で述べた要領でa, bの値を決め、(p-a)または(p-b)の小さい方の値をℓとすればよい。

他のピークが一部重なっている場合等には、他のピークの影響を余り受けないと思われるℓの値をとる。

4) 台形部の面積Qを計算する。

$$Q = \frac{1}{2} \times 2\ell \times (N_{p-\ell} + N_{p+\ell}) \quad (2)$$

- 5) ℓ (チャンネル) をエネルギーの単位 (KeV) に変換する。これを ℓ' とする。試料を測定した時の1チャンネル当りのエネルギー幅を CW (KeV/CH) とすると、

$$\ell' = \ell \times CW \quad (3)$$

- 6) ピークチャンネルにおけるエネルギー値を試料測定前 (あるいは後) に測定したエネルギー校正直線 (チャンネル対ガンマ線エネルギーの関係) より求める。
- 7) ピークエネルギーに相当するピークの半値幅 Γ (単位: KeV) をあらかじめ求められたガンマ線エネルギー対半値幅曲線 (図5) より読みとる。
- 8) $\ell' / (\Gamma/2)$ を計算し、 $\ell' / (\Gamma/2)$ 対 f 曲線により補正因子 f を図6より求める。

この $\ell' / (\Gamma/2)$ 対 f 曲線は、光電ピークが正規分布であると仮定し、ピーク中心の左右に同じ幅をとった時、正規分布の全面積を求めるための補正因子である。

- 9) 従って正味の光電ピーク部分の計数率 S (cps) は、

$$S = (P - Q) / (f \cdot T) \quad (4)$$

であらわされる。

ここで T は試料の測定時間 (秒) とする。

- 10) 核種濃度 C (pCi/g 又は pCi/cm³) は次式によって求める。

$$C = \frac{S}{3.7 \times 10^{-2} \cdot \epsilon_{\text{peak}} \cdot \eta \cdot M} \quad (5)$$

ここで、

ϵ_{peak} : 光電ピーク計数効率 (11容器の場合図7, 01容器の場合図8より求める)

η : 着目しているガンマ線の放出割合 (¹³⁷Csは0.86 ¹³¹I (364 KeV)は0.82とする)

M : 試料の重量又は容積 (g又はmℓ)

- 11) S の標準偏差 σ_S は、

$$\sigma_S = \left[\frac{P + \ell^2 (N_{p-\ell} + N_{p+\ell})}{f^2 \cdot T^2} \right]^{1/2} \quad (6)$$

であらわされるので、核種濃度 C の標準偏差 σ_C は、

$$\sigma_C = C \times \frac{\sigma_S}{S} \quad (7)$$

- 12) もしバックグランドスペクトルに定量しようとするピークと同一エネルギー範囲にピークがある場合には、この寄与分を差し引かなければならない。

この場合 (4) 式の S としては、

$$S = (P - Q) / (f \cdot T) - (P_B - Q) / (f_B \cdot T_B) \quad (8)$$

を使用する。

ここで P_B, Q_B, T_B はバックグランド測定時の場合の P, Q, f, T に対応するものである。

この場合の核種濃度の標準偏差 σ'_C は、

$$\sigma'_C = \frac{C}{S} (\sigma_S^2 + \sigma_{B.G.}^2)^{1/2} \quad (9)$$

ここで $\sigma_{B.G.}$ は、バックグラウンドスペクトル中の正味の光電ピーク部分の計数率の標準偏差とする。これは(6)式と同様の方法で求める。

よって、ダストの場合

$$^{137}\text{Cs} \text{ (pCi/サンプル)} = \frac{(P-Q) / (f \times 5000)}{3.7 \times 10^{-2} \times 0.151 \times 0.86} = \frac{P-Q}{f} \times 0.0416$$

$$^{131}\text{I} \text{ (pCi/サンプル)} = \frac{(P-Q) / (f \times 5000)}{3.7 \times 10^{-2} \times 0.199 \times 0.82} = \frac{P-Q}{f} \times 0.0331$$

野菜、牛乳の場合

$$^{137}\text{Cs} \text{ (pCi/l)} = \frac{(P-Q) / (f \times 5000)}{3.7 \times 10^{-2} \times 0.0522 \times 0.86 \times 0.7} = \frac{P-Q}{f} \times 0.172$$

$$^{131}\text{I} \text{ (pCi/l)} = \frac{(P-Q) / (f \times 5000)}{3.7 \times 10^{-2} \times 0.0655 \times 0.82 \times 0.7} = \frac{P-Q}{f} \times 0.144$$

なお、これらに伴う誤差(σ)は(7)式によるものとする。

7. 文献および解説

本法は“田辺，堀越，NaI (Tℓ) 検出器によるガンマ線スペクトル分析法”動燃社内報 N 841-74-32 (1974年9月)をもとに作成した。

試料中に多核種を含み，NaI (Tℓ) 検出器の分解能では区別できない場合はGe (Li) 検出器を用いたγ線スペクトロメトリ (40・221・55・GEL I・01 (1975) に準じて定量しなければならない。

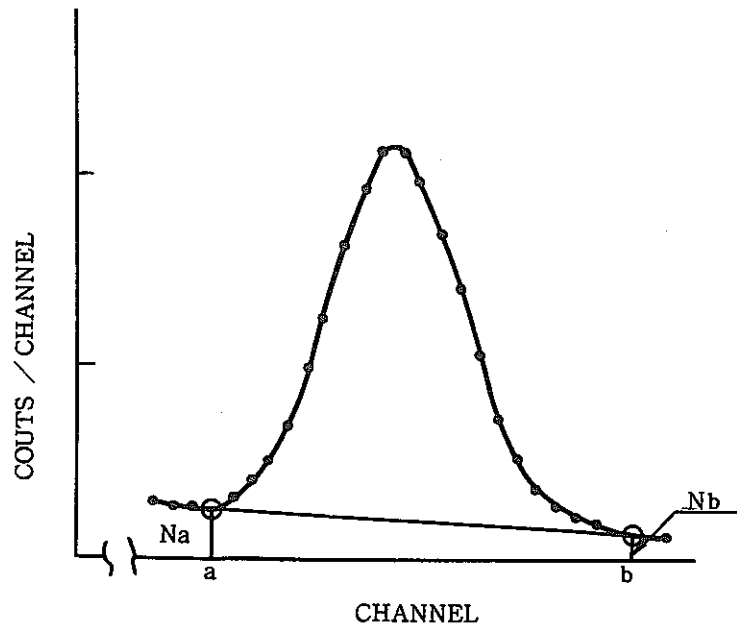


図4 ピークチャンネルの決定

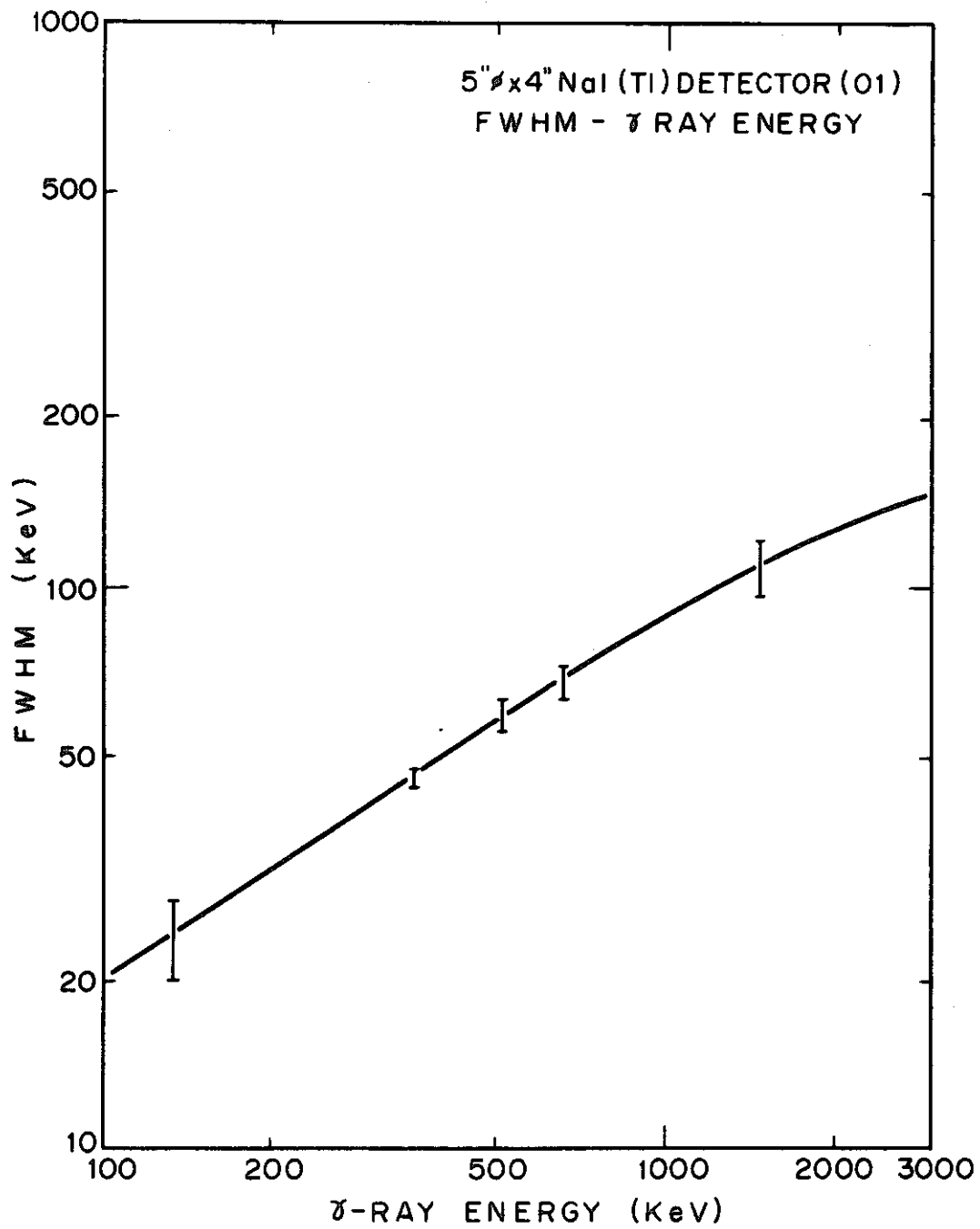


図5 ガンマ線エネルギーと半値幅との関係 (01 検出器)

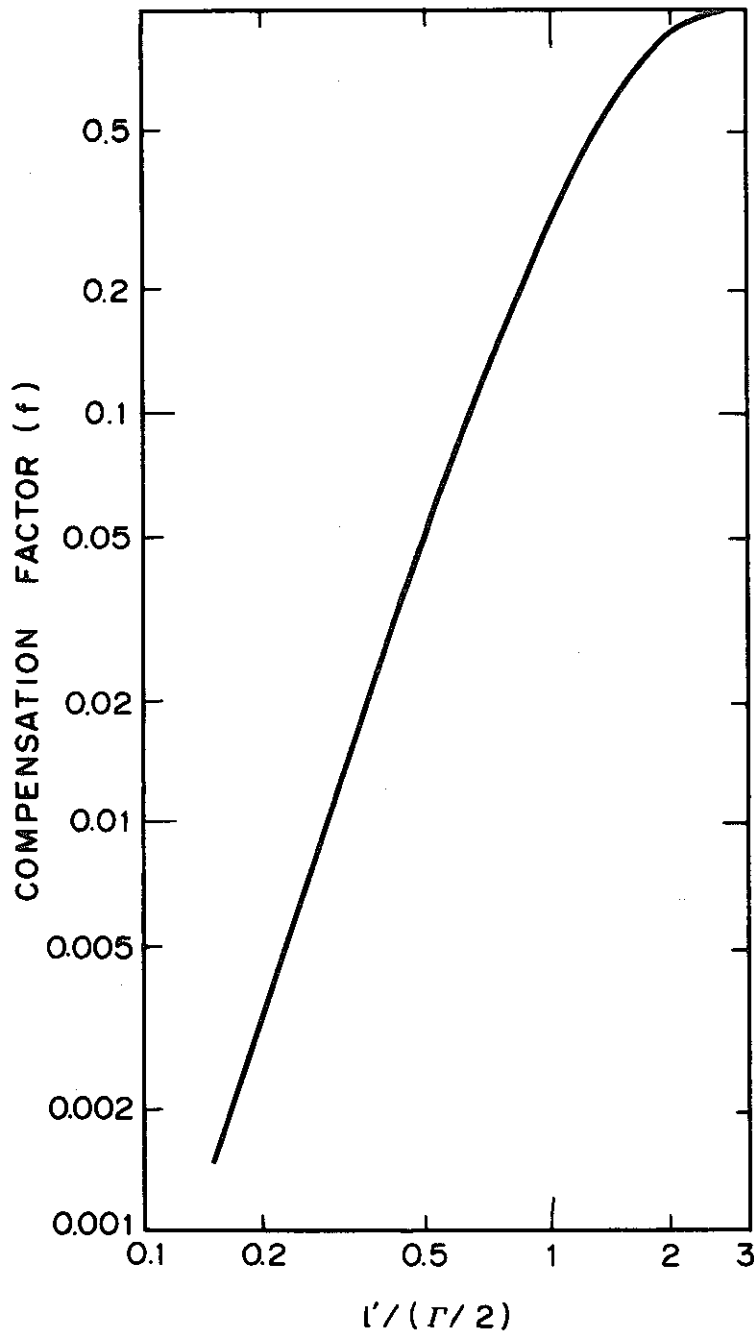


図6 $l'/(r/2)$ とfとの関係

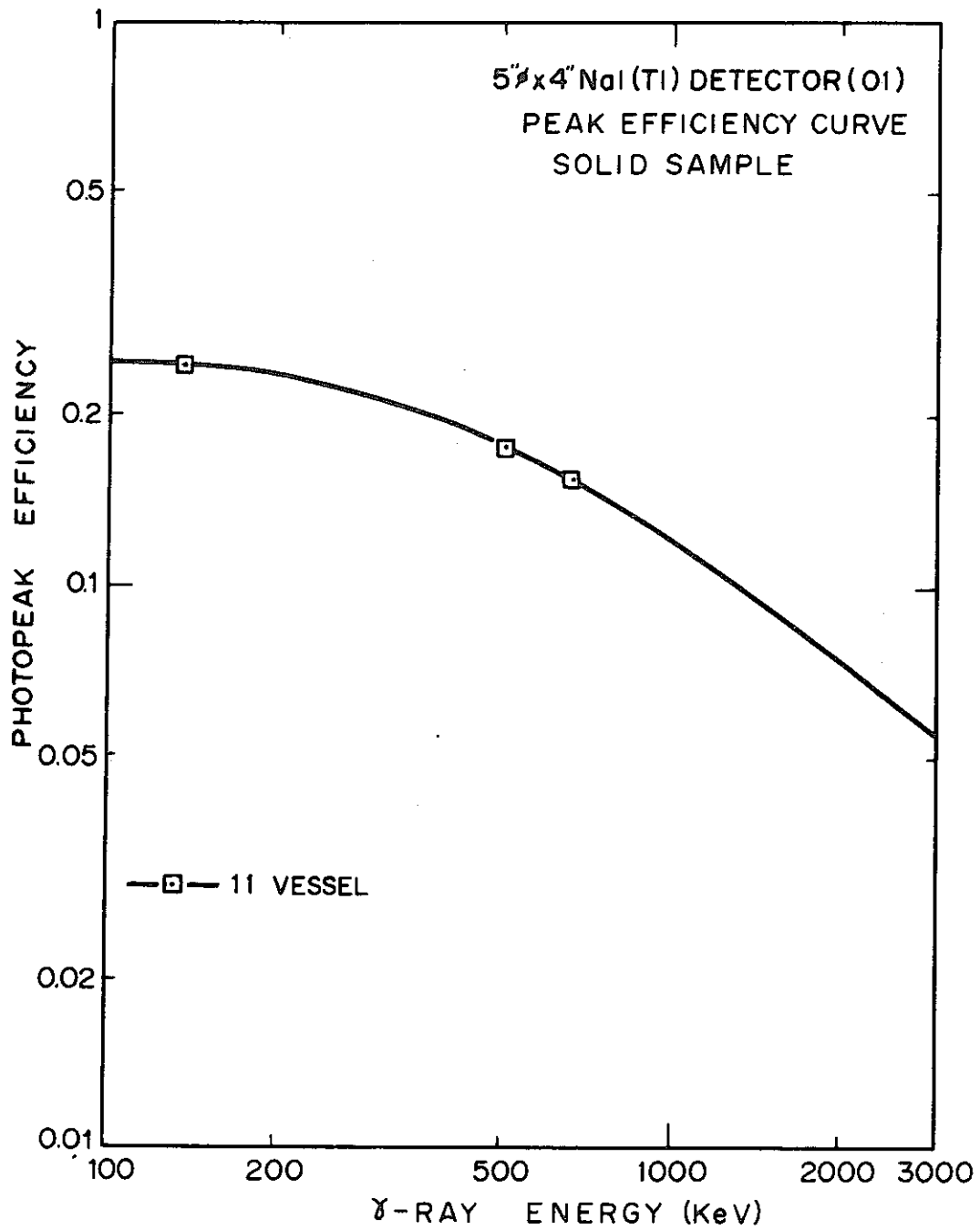


図7 01 検出器光電ピーク数計効率 (固体試料)

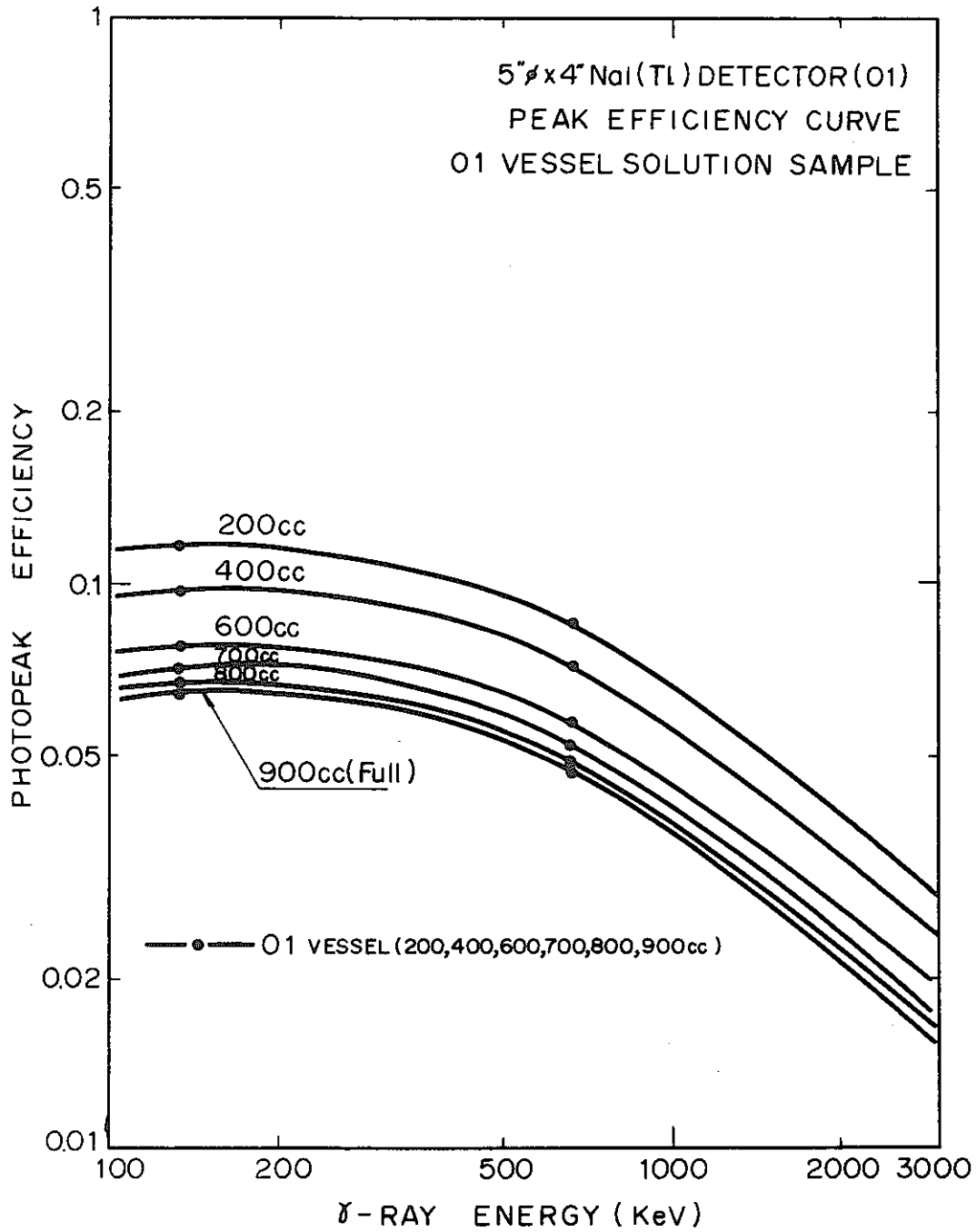


図8 O1 検出器光電ピーク計数効率 (溶液試料)

Ge(Li)検出器を用いた γ 線スペクトロメトリ

1. 要 旨

本法は表土・海底土および海岸砂等土砂試料中の ^{137}Cs と ^{95}Zr - ^{95}Nb あるいは、海産生物灰等灰試料および漁網中の ^{95}Zr 、 ^{95}Nb などの γ 線放射性核種をGe(Li)検出器で測定し、光電ピーク法によって定量する方法である。

2. 適用範囲および精度

本法は土壤中に $70\text{ pCi}/900\text{ cm}^3$ 以上の ^{137}Cs または ^{95}Nb 、 $110\text{ pCi}/900\text{ cm}^3$ 以上の ^{95}Zr に適用できる。海産生物灰の場合は、 $80\text{ pCi}/900\text{ cm}^3$ 以上の ^{95}Nb 、 $130\text{ pCi}/900\text{ cm}^3$ 以上の ^{95}Zr に適用できる。又、漁網の場合は $30\text{ pCi}/900\text{ cm}^3$ 以上の ^{95}Nb 、 $50\text{ pCi}/900\text{ cm}^3$ 以上の ^{95}Zr に適用できる。それぞれ50,000秒測定で信頼度99.73%の精度である。

3. 装置および接続

装置および装置の設定条件

(1) 遮蔽体

検出部遮蔽	外側から	鉛	70 mm
		鉄(旧戦艦「陸奥」材)	50 mm
		透明アクリル	5 mm
クライオスタット部遮蔽	外側から	鉛	50 mm
		(但し底部のみ)	100 mm)
		プラスチック	3 mm

(2) Ge(Li)検出器

これはGe(Li)検出部、液体窒素を入れるためのクライオスタット、前置増幅器およびハイボルテージフィルタ(High Voltage Filter)が一体となっている。

1. Ge(Li)検出部

型 式	8001-0720-S (ORTEC)
検出器寸法	39.3 mm ϕ \times 40.1 mm L (42.8 cc)
適性バイアス	+2,900 V
仕様(前置増幅器を含めた仕様)	
半 値 幅	2.0 keV 以下 (1332.5 keV ^{60}Co 光電ピーク)
ピーク効率	7.0 % 以上 (3" 径 \times 3" 厚 NaI (T ℓ) 検出器に対する相対効率)
ピーク対コンプトン比	29/1 以上
1/10幅	2 \times 半値幅 > 1/10幅

(1332.5 keV ^{60}Co 光電ピーク)

ロ. クライオスタット

液体窒素容量 31 ℓ (約 42 kg)

液体窒素保持時間 約 4 週間

液体窒素は、毎週一定曜日に満タンになるように補給 (約 7～8 kg) している。

ハ. ハイボルテージフィルタ (High Voltage Filter)

型 名 ORTEC 119

ニ. 前置増幅器 (Pre-Amplifier)

型 名 ORTEC 120-4

(3) 高圧電源 (High Voltage Power Supply)

型 名 ORTEC 459

出 力 0～±5,000 V 0.1 mA

使用条件 +2,900 V

十分高い安定度と雑音の少ないものが必要である。電流容量は殆んど無視できる。出力電圧は 0 V から目的の電圧までゆっくりと可変でき、また停電時にも急激な電圧降下が生じないように、ハイボルテージバッファを設けている。

(4) 比例増幅器 (Linear Amplifier)

型 名 ORTEC 450 Research Amplifier

使用条件 COARSE GAIN 1

FINE GAIN 7.10

INPUT MODE NORMAL, NEGATIVE

UNIPOLAR, POSITIVE

OUTPUT MODE 10V RANGE

BASELINE RESTORATION OUT

INTEGRATE 2

DIFFERENTIATE 2

(5) M.C.P.H.A.

M.C.P.H.A. は A.D.C. 部、メモリー部、およびデータ入出力部に大きくわけることができる。

イ. A.D.C. 部

型 名 米国 PACKARD 社 モデル 960

主な仕様

クロック周波数 100 MHz

コンバージョン・ゲイン 最大 8,192 チャンネル

デジタル・ゼロ・オフセット		0～8,191チャンネルの任意に設定可
積分直線性		±0.05%以内 (フルスケールの99%)
微分直線性		±0.75% (フルスケールの99%)
安定度	ゼロ点	0.02%/°C ±1チャンネル/24時間
	ゲイン	0.04%/°C ±1チャンネル/±10%電源電圧変動 ±1チャンネル/24時間
入力波形	立上り時間	0.1～5 μsec
	立下り時間	5～100 μsec
使用条件		
LOWER		min.
UPPER		max.
ZERO		5.94
THRESHOLD		0.14
INPUT PULSE/DC		PULSE
INPUT		DC入力
CONVERSION GAIN		2,048
OVERFLOW		2,048
DIGITAL OFFSET		9
ADC MODE		SINGLES
OUTPUT		PULSE EXT
BASE LINE ON/OFF		OFF

ロ. メモリ一部

型名 米国 PACKARD社 モデル 904

主な仕様

メモリー容量	4,096チャンネル 16,384チャンネルまで増設可 10 ⁶ - 1 カウント/チャンネル
メモリーサイクルタイム	2 μsec
主なデータプロセッサ	積分 (トータル, サブトータル) データトランスファ スペクトルストリッピング (乗数として0.001 ～9.999まで0.001ステップ毎に設定)

自動測定	可
使用条件	
MODE OF OPERATION	PULSE HEIGHT, MULTIPLEX (2入力同時測定の時)
AUTOMATIC PROGRAM	MANUAL
MEMORY ORGANIZATION	ACCUMULATE FULL READOUT READIN 1/H

ハ. データ入出力部

データ入出力装置としては以下のものを装備している。

• X-Yディスプレイ

型名 米国 HEWLETT PACKARD社 HP 1300 A
画面 8"×10"

• デジタルプリンタ

型名 米国 MOHAWK DATA SCIENCES社 1200
印字速度 20チャンネル/秒

• X-Yプロッタ

型名 米国 HEWLETT PACKARD社 HP 7004 B
プロット速度 50ポイント/秒

• 紙テープパンチャー

型名 米国 TALLY社 420
速度 60字/秒

• 紙テープリーダー

型名 米国 TALLY社 424
速度 60字/秒

なお、紙テープパンチャーおよび紙テープリーダーを動作させるのに PACKARD社 970
タイプテープコントローラを用いている。

4. 測定

4-1 標準線源による校正式のもとめかた。

作業手順	備考
1) 前記の接続および設定条件が正しいか確認した後 M. C.P.H.A. と高圧電源・ビン電源スイッチをONにして おく。	1) 高圧電源は接続後、メインスイッ チをONにして、徐々に設定条件に 昇げていく。
2) 標準線源を検出器の上部中央に置き遮蔽体の扉を閉める。	

接 続
図1のとおりに接続する。

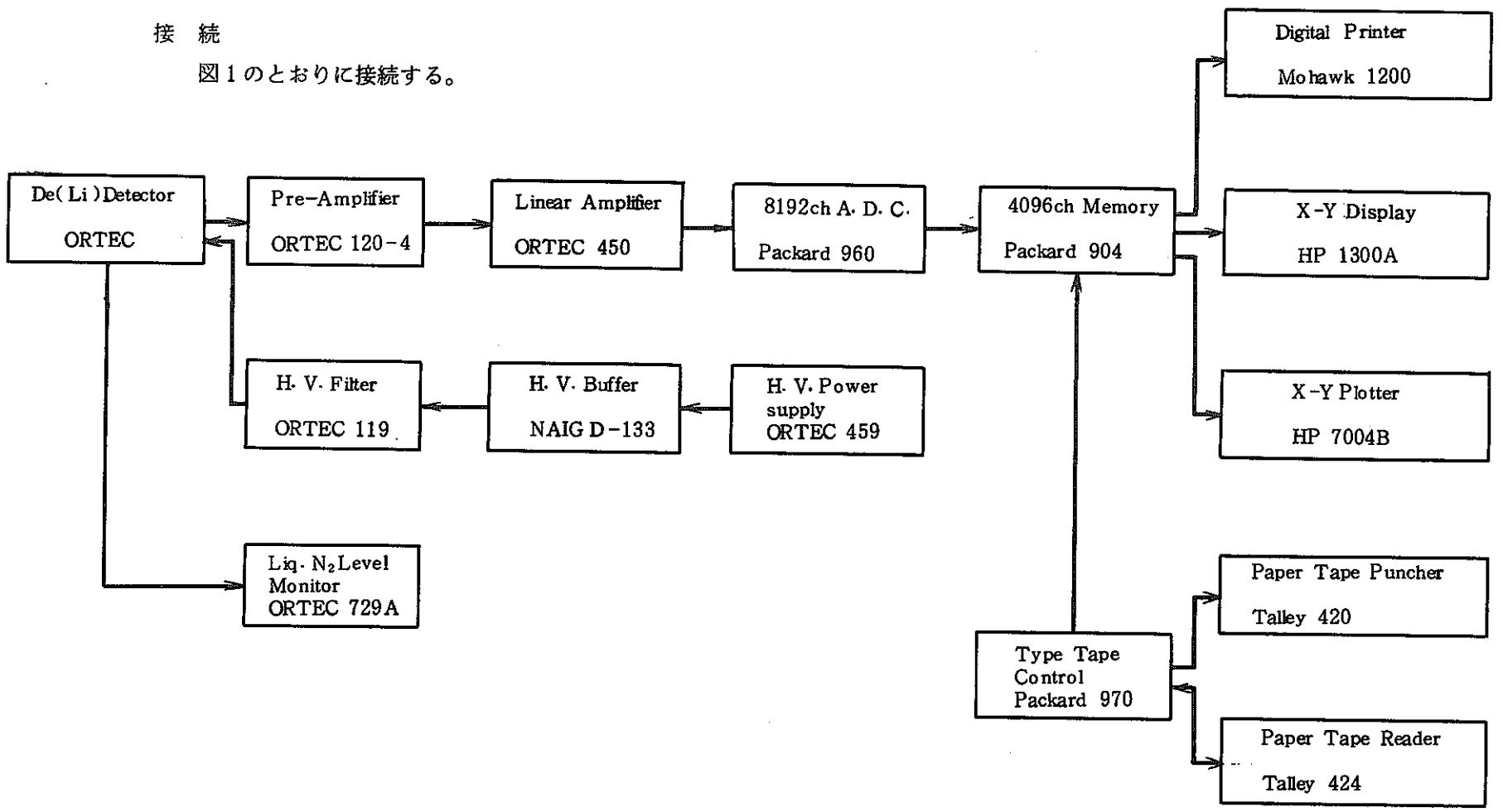
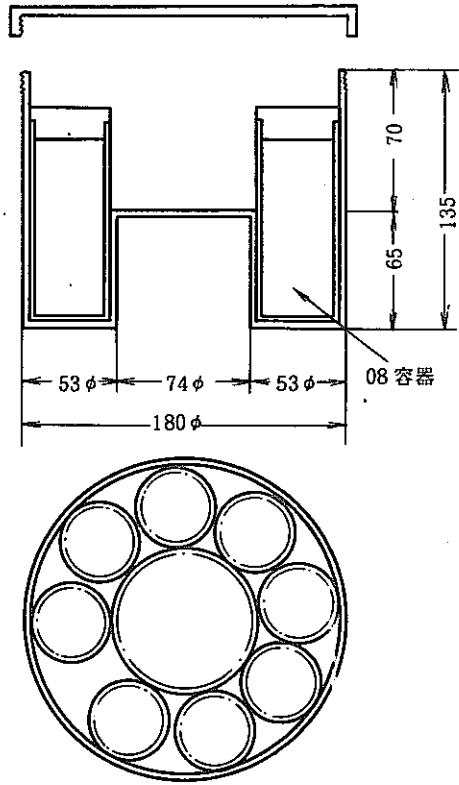


図1 Ge(Li)検出器システムの接続

作業手順	備考
<p>3) SYSTEM CONTROLの前面にあるDISPLAYスイッチを押したあと、COMPUTER MEMORY 前面のDATA ZEROスイッチを押してデータを消去する。</p> <p>4) 次にTIME (SEC) OR SWEEPSつまみで測定時間を500秒に設定し、ACCMスイッチを押し測定を開始する。</p> <p>5) 設定した測定時間が経過すればHOLDランプがついて測定が終了する。</p> <p>6) デジタルプリンタの電源スイッチを入れSYSTEM CONTROLのREADOUT MODEのPRINTERスイッチをONにする。</p> <p>7) 次にREAD OUT/INスイッチを押しデータをプリンタに打ち出す。</p> <p>8) データよりピークチャンネルを読み取り、正方眼紙にチャンネルとエネルギーの関係をプロットする。これはほぼ直線となりエネルギー校正直線とよぶ。</p>	<p>3) 標準線源は5cmφステンレス皿(11容器)にろ紙をのせ、線源を滴下、乾燥後密封したものである。</p> <div data-bbox="937 488 1339 629" style="text-align: center;"> <p>ろ紙 透明アクリル板</p> </div> <p>図2 ステンレス皿試料容器を使用した標準試料の例(11容器)</p>

4-2 環境試料の測定

作業手順	備考												
<p>1) 試料の種類に応じ右表に従って所定の容器に一杯に試料を入れ蓋をする。蓋に試料番号および重量を明記する。テープで容器と蓋をシールしビニール袋に入れ密封する。</p> <p>2) この試料を遮蔽体の扉を開けて、検出器の上部中央に置く。(前回測定した試料がある場合はそれを取り除く。)遮蔽体の扉を完全に閉じる。</p> <p>3) SYSTEM CONTROL 前面にあるDISPLAY スイ</p>	<p>表</p> <table border="1" data-bbox="926 1704 1373 1917"> <thead> <tr> <th>試料の種類</th> <th>容器名</th> <th>容量</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>表土・海底土・海岸砂</td> <td>01容器</td> <td>900cc</td> </tr> <tr> <td>海産生物灰</td> <td>01または22と08容器*</td> <td>100cc×n個</td> </tr> <tr> <td>魚網</td> <td>01容器</td> <td>900cc</td> </tr> </tbody> </table> <p>*22と08の組み合わせは図3参照のこと。</p>	試料の種類	容器名	容量	表土・海底土・海岸砂	01容器	900cc	海産生物灰	01または22と08容器*	100cc×n個	魚網	01容器	900cc
試料の種類	容器名	容量											
表土・海底土・海岸砂	01容器	900cc											
海産生物灰	01または22と08容器*	100cc×n個											
魚網	01容器	900cc											

作業手順	備考
<p>ッチを押したあと、COMPUTER MEMORY前面のDATA ZERO スイッチを押してデータを消去する。</p> <p>4) 次にTIME (SEC.) OR SWEEPSつまみで測定時間を50,000秒に設定し、ACCMスイッチを押して測定を開始する。</p> <p>5) 設定した測定時間が経過すればHOLDランプがついて測定が終了する。</p> <p>6) デジタルプリンタの電源スイッチを入れSYSTEM CONTROLのREADOUT MODEのPRINTERスイッチをONにする。</p> <p>7) 次にREAD OUT/INスイッチを押してデータをプリンタに打ち出す。</p>	 <p>図3 Ge(Li)検出器用マリネリ容器 (22容器) これは08容器と併用している図である</p>
<p>8) デジタルプリンタにデータを打ち終えたら、電源のスイッチをOFFにし、X-Yプロッタの電源スイッチをONにする。</p> <p>9) プロッタに用紙をセットしCHARTおよびSERVOスイッチをONにする。</p> <p>10) SYSTEM CONTROL前面のREAD OUT MODEのPRINTERをOFFにし、PLOTTERをONにする。</p> <p>11) COMPUTER MEMORY前面のVERTICAL SCALEつまみをLOGにする。</p> <p>12) 次にREAD OUT/INスイッチを押してデータをX-Yプロッタにプロットさせる。</p>	<p>8) プリンタ用紙はワインダで巻き取る。</p>

作業手順	備考																																
<p>13) X-Yプロッタにデータを出し終えたら、プロッタの電源およびCHART・SERVOスイッチをOFFにする。</p> <p>14) READOUT MODEのPROTTERをOFFにし、TYPE/TAPEをONにする。</p> <p>15) TYPE/TAPE CONTROL前面のPAPER TAPEつまみをPUNCHに設定し、ADDRESS IDENTIFICATIONつまみをOFFに設定する。</p> <p>16) 次にREAD OUT/INスイッチを押しデータを紙テープパンチャに打ち出す。</p> <p>17) 紙テープが出し終わるとDISPLAYランプが点灯し、データアウトが完全に終る。</p> <p>18) データの書かれたデジタルプリンタ用紙およびプロッタ用紙に測定条件を記入しておく。(図4を参照)</p>	<p>17) 紙テープはワインダで巻き取る。</p> <table border="1" data-bbox="906 869 1359 1193"> <tr> <td>測定日</td> <td>年月日</td> <td>測定時間</td> <td>秒</td> </tr> <tr> <td>試料番号</td> <td></td> <td>試料名</td> <td></td> </tr> <tr> <td>採取日</td> <td>年月日</td> <td>測定者</td> <td></td> </tr> <tr> <td>試料形状</td> <td></td> <td>試料重量</td> <td>WET g DRY g</td> </tr> <tr> <td>試料容積</td> <td>cm³</td> <td>測定容器</td> <td></td> </tr> <tr> <td>検出器</td> <td></td> <td>測定位置</td> <td></td> </tr> <tr> <td>チャンネル幅</td> <td>keV/CH</td> <td>分析エネルギー</td> <td>~ keV</td> </tr> <tr> <td>遮蔽体</td> <td></td> <td>データ処理法</td> <td></td> </tr> </table> <p style="text-align: center;">図4 測定条件の記載様式</p>	測定日	年月日	測定時間	秒	試料番号		試料名		採取日	年月日	測定者		試料形状		試料重量	WET g DRY g	試料容積	cm ³	測定容器		検出器		測定位置		チャンネル幅	keV/CH	分析エネルギー	~ keV	遮蔽体		データ処理法	
測定日	年月日	測定時間	秒																														
試料番号		試料名																															
採取日	年月日	測定者																															
試料形状		試料重量	WET g DRY g																														
試料容積	cm ³	測定容器																															
検出器		測定位置																															
チャンネル幅	keV/CH	分析エネルギー	~ keV																														
遮蔽体		データ処理法																															

5. 計 算

光電ピーク法による核種定量

計算方法は手計算によるものと、FACOM 230/45 S コンピュータを使用するものがある。

5-1 手計算による方法

- 1) 核種の定量の際、それぞれの核種について放出ガンマ線が数多くある場合には定量に用いるピークはガンマ線放出率が大きく、他のピークの妨害の少ないものを選ぶ必要がある。
- 2) 核種濃度C (pCi/g 又は pCi/cm³) は次式によって求める。

$$C = \frac{NP}{3.7 \times 10^{-2} \cdot \epsilon_{peak} \cdot \eta \cdot M} \tag{1}$$

ここで、

NP : 正味のピーク部分の計数率 (cps)

ϵ_{peak} : ピーク計数効率 (土壌試料の場合図 5, 灰化・漁網試料の場合図 6 より求める。)

η : 着目したガンマ線の放出割合 (^{137}Cs は 0.86, ^{95}Nb は 0.99, ^{95}Zr (757 keV) は 0.546 とする。)

M : 試料の重量又は体積 (g 又は cm^3)

なお、正味のピーク部分の計数率 NP は (2) 式を用いるが、そのピーク境界チャンネルは、低エネルギー側については計数値が上がり始める 1 つ手前のチャンネルを、高エネルギー側については計数値が次のチャンネルの計数値とほぼ等しくなるチャンネルを採用するものとする。計数値が小さくてその変動が激しくピーク境界が上記の方法で決めにくい場合には、図 7 で示した半値幅の約 1.5 倍に相当するチャンネル数をピークチャンネルより差し引いた (高エネルギー側境界の場合は「加えた」) 整数チャンネルをピーク境界とする。

NP は以下のように求めるものとする。

$$NP = \left\{ \sum_{i=a}^b N_i - \frac{1}{2} (N_a + N_b) - \frac{1}{2} (N_a + N_b) (b-a) \right\} / T \quad (2)$$

ここで、

N_i : i チャンネルの計数値

a : 低エネルギー側のピーク境界チャンネル

b : 高エネルギー側のピーク境界チャンネル

T : 測定時間 (秒)

3) NP の標準偏差 σ_{NP} は次のように表わされる。

$$\sigma_{NP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=a}^b N_i - \frac{1}{2} (N_a + N_b) + \left(\frac{b-a}{2}\right)^2 \cdot (N_a + N_b)}{T^2}} \quad (3)$$

従って核種濃度 C の標準偏差 σ_c は、

$$\sigma_c = \frac{\sigma_{NP}}{3.7 \times 10^{-2} \cdot \epsilon_{\text{peak}} \cdot \eta \cdot M} \quad (4)$$

もしバックグランドスペクトルに定量しようとするピークと同一エネルギー範囲にピークがある場合には、この寄与分を差し引かなければならない。バックグランドスペクトル中の正味のピーク部分の計数率を $NP_{B.G.}$ とすると、核種濃度 C は、

$$C = \frac{NP - NP_{B.G.}}{3.7 \times 10^{-2} \cdot \epsilon_{\text{peak}} \cdot \eta \cdot M} \quad (5)$$

その標準偏差 σ_c は、

$$\sigma_c = \frac{1}{3.7 \times 10^{-2} \cdot \epsilon_{\text{peak}} \cdot \eta \cdot M} \sqrt{\sigma_{\text{NP}}^2 + \sigma_{\text{NP (B.G.)}}^2} \quad (6)$$

ここで $\sigma_{\text{NP (B.G.)}}$ はバックグランドスペクトルにおける σ_{NP} に対応するものとする。

よって、表土・海底土・海岸砂の場合

$$^{137}\text{Cs}(\text{pCi/g}) = \frac{\text{NP}}{3.7 \times 10^{-2} \times 1.42 \times 10^{-3} \times 0.86 \times M} = \frac{\text{NP}}{M} \times 2.21 \times 10^4$$

$$^{95}\text{Zr}(\text{pCi/g}) = \frac{\text{NP}}{3.7 \times 10^{-2} \times 1.25 \times 10^{-3} \times 0.546 \times M} = \frac{\text{NP}}{M} \times 3.96 \times 10^4$$

$$^{95}\text{Nb}(\text{pCi/g}) = \frac{\text{NP}}{3.7 \times 10^{-2} \times 1.24 \times 10^{-3} \times 0.99 \times M} = \frac{\text{NP}}{M} \times 2.20 \times 10^4$$

海産生物灰および漁網の場合

$$^{95}\text{Zr}(\text{pCi/灰} \cdot \text{g}) = \frac{\text{NP}}{3.7 \times 10^{-2} \times 1.68 \times 10^{-3} \times 0.546 \times M} = \frac{\text{NP}}{M} \times 2.95 \times 10^4$$

$$^{95}\text{Nb}(\text{pCi/灰} \cdot \text{g}) = \frac{\text{NP}}{3.7 \times 10^{-2} \times 1.65 \times 10^{-3} \times 0.99 \times M} = \frac{\text{NP}}{M} \times 1.65 \times 10^4$$

5-2 コンピュータによる方法

この方法は、 γ -スペクトル解析プログラム KEI-10R によるもので、FACOM 230/45S コンピュータを使用する。

4-2 の測定で得られた紙テープと入力カードおよびジョブコントロールカードで FACOM 230/45S に入力する。

1) 入力カードの仕様 (図10参照)

2) 紙テープパンチャーから打ち出した紙テープは下記の操作を行なう。

- a 紙テープの始めには、スプリケットの穴をあけた 50cm ぐらいの紙テープをつけ加える。
- b 紙テープの終わりには、紙テープに /EOFCR とスプリケットの穴をあけたものをつけ加える。
- c 紙テープの最初に測定条件を記入する。(図8参照)

3) コンピュータからの結果

コンピュータにより得られる出力の例を図9に示す。

測定日	測定時間	測定者
試料番号	試料名	
FWHM近似CH線		CH線
重量	体積	容器
検出器	遮蔽体	
試料採取日	試料形状	

図 - 8

6. 文献と解説

文 献

- 1) 環境試料核種分析用Ge (Li) 検出器システムの校正 (N841-74-38 動燃社内報) 岩崎, 田辺, 堀越 (1974)
- 2) 波高分析器の原理と使用法 (N 852-74-04 動燃社内報) 須磨崎, 田辺 (1974)
- 3) Ge (Li) 半導体検出器を用いた機器分析法 科学技術庁 (昭和48年)

解 説

本法は文献1)に基づいて、従来より行なわれていた作業をマニュアル化したものであるが、コンピューターを用いた計算の場合のそのオペレーションや、カードの打ち方、テープの補填などについてはふれていない。

これらについて新規に作業する場合は、機器付属のマニュアルを熟読の上、専門のオペレータに相談するのが望ましい。

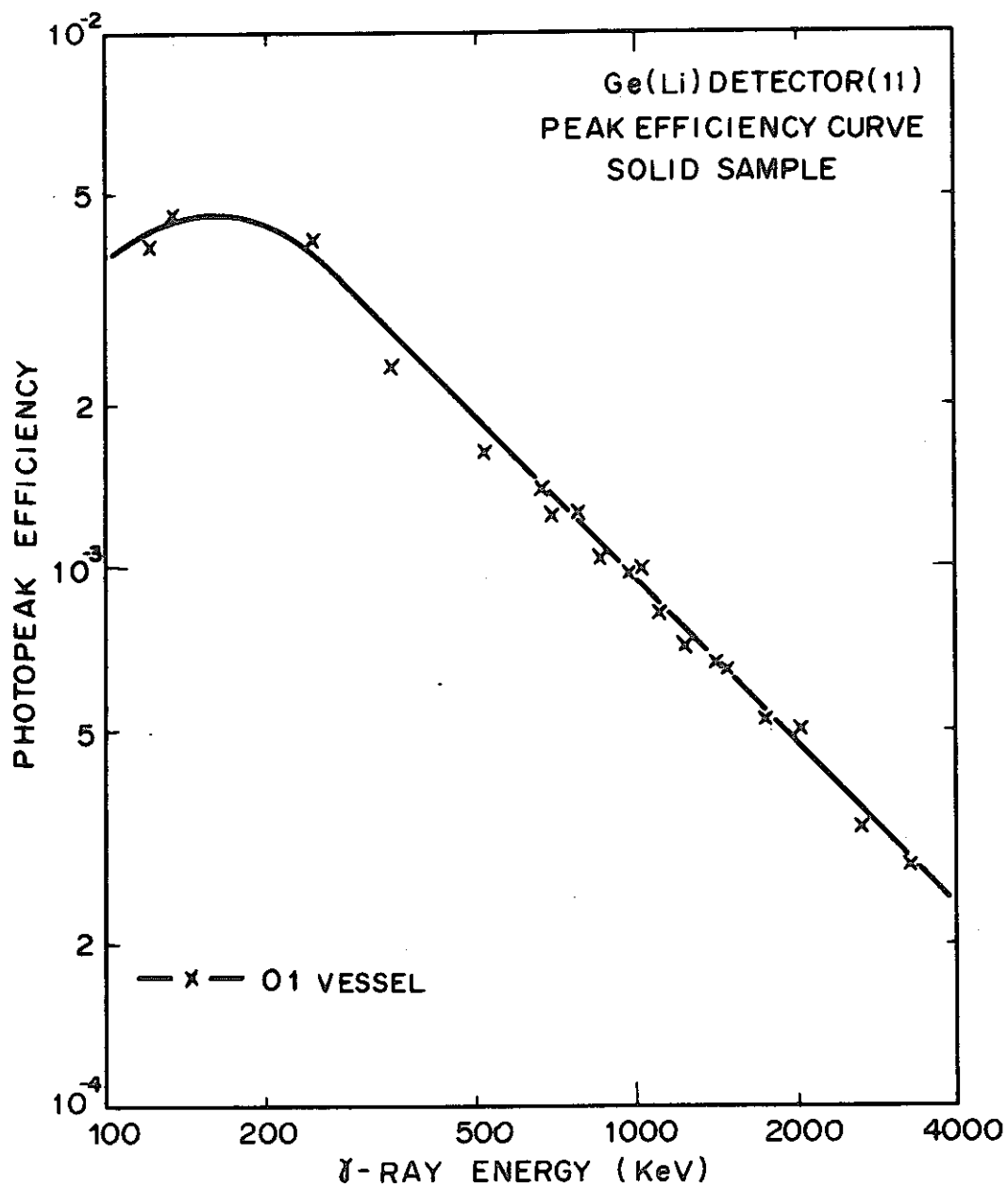


図5 ピーク効率曲線 (固体試料)

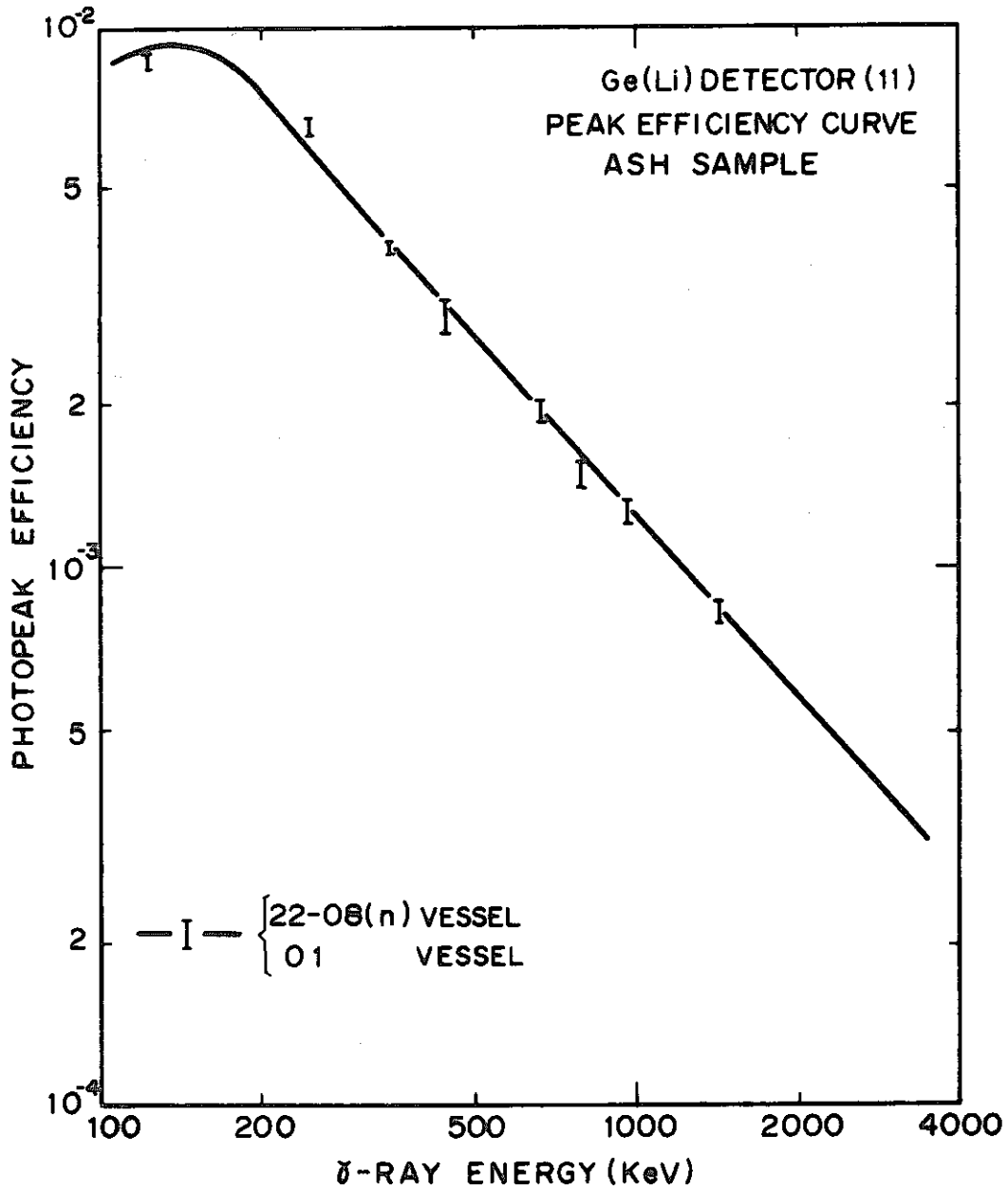


図6 ピーク効率曲線（灰化試料および漁網）

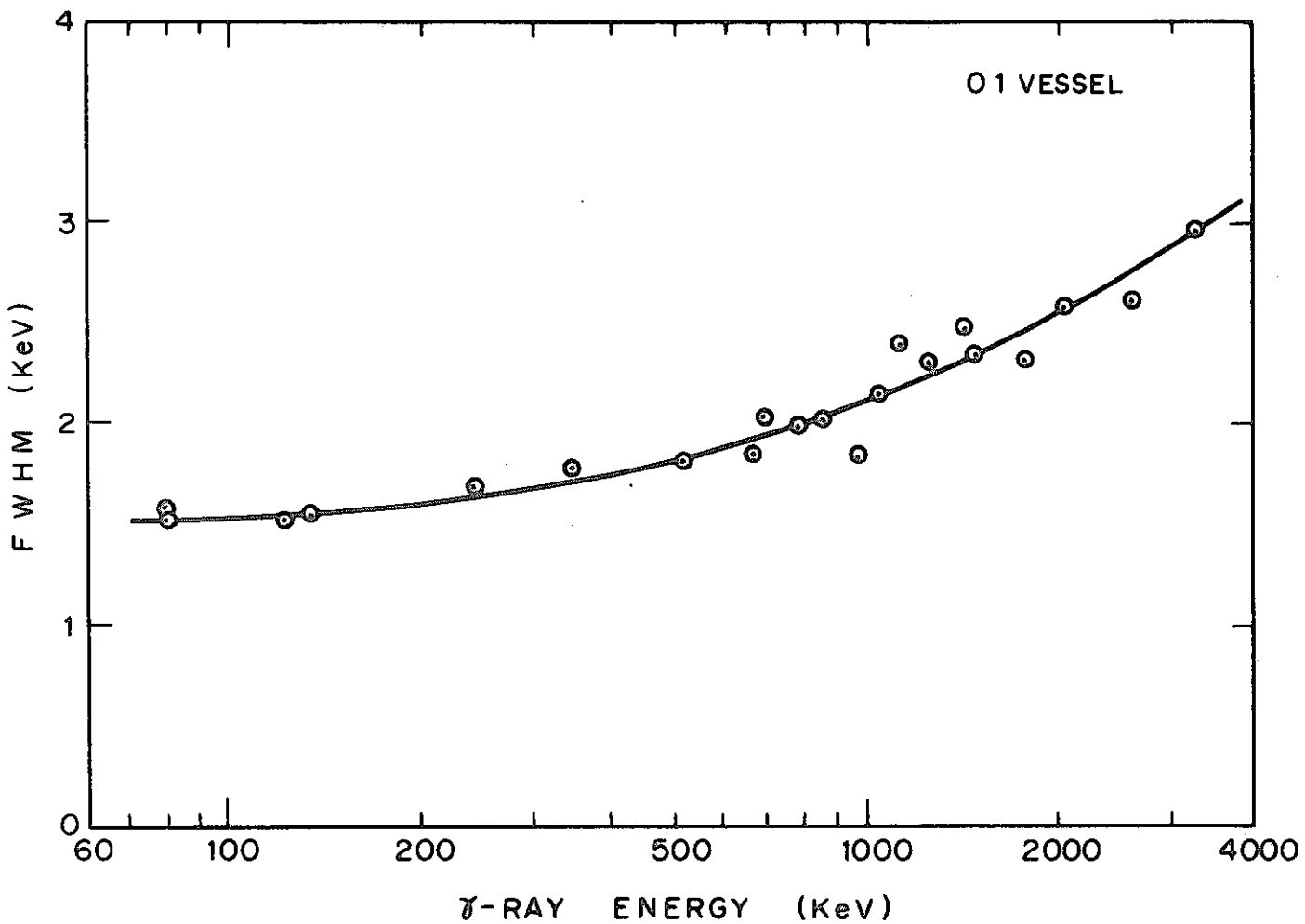


図7 ガンマ線エネルギーと半値幅との関係 (01 容器)

PEAK NO.	PCH	+ -	AREA (COUNTS)	+ -	PEAK ENERGY (KEV)	+ -	ACTIVITY (PCI/G OR SAMPLE)	+ -	NUCLIDE
1	16,987	0.500	27555.	315.	15,175	0.447	0.2151E 00	0.2460E-02	
2	89,000	0.500	2626.	206.	74,099	0.416	0.3593E 00	0.2815E-01	
3	156,377	0.171	555.	65.	129,195	0.141	0.1593E 00	0.1878E-01	
4	161,613	0.024	6468.	264.	133,475	0.020	0.1790E 02	0.7308E 00	CE-144
5	176,097	0.052	460.	37.	145,315	0.043	0.3177E 00	0.2531E-01	CE-141
6	225,940	0.178	402.	83.	186,047	0.146	0.4354E 01	0.8990E 00	RA-226
7	254,349	0.126	792.	109.	209,257	0.104	0.9371E 01	0.1288E 01	AC-228
8	262,576	0.468	187.	39.	215,977	0.385	0.9874E-01	0.2054E-01	
9	290,426	0.068	6451.	546.	238,724	0.056	0.8096E 01	0.6847E 00	PB-212
10	329,192	0.197	471.	126.	270,380	0.162	0.7777E 01	0.2086E 01	AC-228
11	359,742	0.061	970.	82.	295,323	0.050	0.3803E 01	0.3221E 00	PB-214
12	365,878	0.112	445.	45.	300,333	0.092	0.1053E 02	0.1059E 01	PB-212
13	399,887	0.107	339.	32.	328,094	0.088	0.5338E 01	0.5103E 00	AC-228
14	412,486	0.041	1076.	67.	338,376	0.034	0.6181E 01	0.3861E 00	AC-228
15	429,162	0.041	1418.	88.	351,987	0.034	0.3540E 01	0.2187E 00	PB-214
16	522,031	0.078	477.	53.	427,767	0.064	0.1731E 01	0.1938E 00	SB-125
17	565,455	0.100	553.	84.	463,193	0.082	0.6196E 01	0.9436E 00	SB-125
18	583,170	0.033	2044.	90.	477,644	0.027	0.2457E 02	0.1085E 01	BE-7
19	606,761	0.295	192.	57.	496,888	0.242	0.2752E 00	0.8149E-01	RU-103
20	624,626	0.067	1573.	101.	511,461	0.054	0.2092E 01	0.1348E 00	
21	712,444	0.037	1676.	77.	583,092	0.030	0.8235E 01	0.3805E 00	TL-208
22	733,659	0.142	156.	38.	600,396	0.117	0.1357E 01	0.3328E 00	SB-125
23	744,406	0.059	1003.	70.	609,162	0.049	0.3404E 01	0.2363E 00	BI-214
24	760,083	0.089	285.	35.	621,949	0.073	0.4759E 01	0.5856E 00	RU-106
25	808,503	0.023	2530.	82.	661,446	0.019	0.5110E 01	0.1657E 00	CS-137
26	851,482	0.148	222.	36.	690,506	0.121	0.2716E 02	0.4392E 01	CE-144
27	857,934	0.546	51.	13.	701,770	0.447	0.9394E-01	0.2388E-01	
28	885,047	0.043	780.	42.	723,890	0.035	0.3459E 01	0.1861E 00	ZR-95
29	888,798	0.094	264.	21.	726,950	0.077	0.7038E 01	0.5611E 00	PB-212
30	924,907	0.046	1192.	68.	756,412	0.038	0.4362E 01	0.2504E 00	ZR-95
31	936,019	0.034	3418.	131.	765,479	0.027	0.6983E 01	0.2683E 00	NB-95
32	944,132	0.598	54.	15.	772,100	0.489	0.1099E 00	0.3046E-01	
33	955,312	0.591	79.	25.	781,222	0.484	0.1635E 00	0.5125E-01	
34	960,038	0.560	85.	26.	785,080	0.458	0.1768E 00	0.5375E-01	
35	971,742	0.148	271.	51.	794,631	0.121	0.5709E 00	0.1063E 00	
36	1020,539	0.062	645.	45.	834,458	0.050	0.1428E 01	0.9916E-01	MN-54
37	1027,871	0.468	50.	10.	840,443	0.383	0.1111E 00	0.2290E-01	
38	1051,890	0.126	192.	28.	860,051	0.103	0.9358E 01	0.1342E 01	PB-212
39	1113,892	0.041	1003.	57.	910,678	0.033	0.2435E 01	0.1376E 00	
40	1179,398	0.133	203.	19.	964,188	0.109	0.5231E 00	0.4819E-01	
41	1184,522	0.057	636.	40.	968,374	0.046	0.1649E 01	0.1032E 00	
42	1191,966	0.526	39.	9.	974,456	0.430	0.1011E 00	0.2372E-01	
43	1369,570	0.124	207.	30.	1119,683	0.101	0.6275E 00	0.9101E-01	
44	1434,182	0.215	369.	68.	1172,577	0.175	0.1174E 01	0.2148E 00	CO-60
45	1442,542	1.346	37.	12.	1179,424	1.100	0.1190E 00	0.3873E-01	
46	1448,274	1.142	45.	14.	1184,118	0.933	0.1436E 00	0.4643E-01	
47	1628,819	0.126	213.	25.	1332,150	0.103	0.7782E 00	0.9154E-01	CO-60
48	1772,913	0.460	32.	7.	1450,555	0.377	0.1289E 00	0.2907E-01	
49	1777,754	0.467	28.	7.	1454,538	0.382	0.1110E 00	0.2784E-01	

図 9 コンピュータからの出力例

業務名 Ge(Li)検出器によるγ-スペクトル解析 FACOM DATA SHEET 50年3月13日
 DATA名 KEI-10Rのカード入力 作成者 PAGE 1 OF

- No COL. 注)
- 1 [試料番号 I 試料名 I 試料形状]
 - 2 [測定・年 I 月 I 日 I 測定時間 I 測定者名]
 - 3 [採取・年 I 月 I 日 I
 - 4 [重量 I 体積 I 容器 I DET I SHI]
 - 5 [KTRL(1) I (2) I (3) I (4) I (5) I (6) I (7) I (8)]
 - 6 [始めのCHI全CH数 I FWHM I B.G係数]
 - 7 [NEC I MEC]
 - 8 [エネルギー I チャンネル]
 - 9 NEC枚
 - 10 [NEF I MEF]
 - 11 [エネルギー] [効率]
 - 12 NEF枚
- 測定時間は50,000秒とする。
 重量はg, 体積は900cc.
 DETは11, SHIは03とする。
 コントロールカード
 MECはエネルギー校正式の次数
 MEC ≤ 4
 MEはピーク計数効率式の次数
 MEF ≤ 4 (図5.6を参照)

図10 入力カード

内部被曝管理

尿中の $^{239} + ^{240}\text{Pu}$ の分析法
(イオン交換法)

1. 要 旨

試料を硝酸、過酸化水素水で湿式酸化により完全分解する。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波高分析器でPuの α 線を測定する。

2. 適用範囲および分析精度

本法はプルトニウムの量が $0.05 \text{ pCi}/500 \text{ ml}$ 以上の試料に適用する。この場合、試料 500 ml を用い、15時間以上計測したときの誤差は約30%である。

3. 試薬・器具

試 薬

- 1) ^{236}Pu 溶液; $10 \text{ dpm}/\text{ml}$ (正確に 1 ml を電着し当該検出器で測定し濃度を求めておく)
- 2) 硝酸(2+1)
- 3) 塩酸(2+1)
- 4) 硫酸(1+19)
- 5) アンモニア水(1+1)
- 6) 過酸化水素水
- 7) 過塩素酸
- 8) オクチルアルコール
- 9) メチルレッド指示薬; メチルレッド 100 mg をアルコール 100 ml に溶解する。
- 10) 溶離液; フッ化水素酸-硝酸混合溶液($\text{HF} 0.01 \text{ M}$, $\text{HNO}_3 0.4 \text{ M}$) フッ化水素酸(46%)
 0.5 ml と硝酸 60 ml を混合し水で 1333 ml とする。
- 11) 陰イオン交換樹脂; ダイヤイオンSA#100(100~200 mesh)または(D)Dowex 1×8
(100~200 mesh)を次のようにコンデショニング(Conditioning)する。
 1. 樹脂 500 ml を 3 l のビーカーに入れ、 2 l の水を加えよく攪拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄をデカンテーションにより除く。この操作を3回繰返す。
 2. 水酸化ナトリウム溶液($120 \text{ g NaOH}/\text{l}$)を 1 l 加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 3. 塩酸(1+1) 2 l を加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 4. 1.の要領で樹脂を水洗する。
 5. 水に浸したまま保存する。

6. 使用直前に樹脂 10 ml を図 1 のカラムにつめ、水 10 CV, 硝酸 (3+2) 10 CV を流す。

器具

- 1) イオン交換カラム (図 1)
- 2) 電着セル (図 2)
- 3) 電着板: 厚さ 1 mm, 直径 24 mm のステンレス板 (SUS 310 製)
- 4) 電着装置
- 5) シリコン半導体検出器 (有効面積 450 mm²)
- 6) 検出器用真空容器
- 7) 波高分析器

4. 安全

フッ化水素酸, 塩酸, 硝酸, 過酸化水素水, あるいはアンモニア水などの皮ふ, 眼への飛散, または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

5. 分析操作

分 析 操 作	備 考
(1) 試料 500 ml をコニカルビーカ (1 l) にとり, ²³⁶ Pu 標準溶液を一定量, オクチルアルコール 2 滴, 硝酸 100 ml を加え蒸発乾固する。	(1) ²³⁶ Pu 標準溶液は回収率補正川のため, エッペンドルフマイクロピペットを用い正確に加える。オクチルアルコールは発泡防止のため加える。
(2) 放冷後, 過酸化水素水 30 ml を加え蒸発乾固する。	(2) 白くなるまで繰り返す。
(3) 放冷後, 硝酸 (2+1) 100 ml, 過酸化水素水 1 ml を加え加熱溶解する。	
(4) 冷却後, メンブランフィルタを用いて吸引ろ過する。ろ液はビーカ (200 ml) に受ける。	
(5) この溶液をあらかじめ調製してあるイオン交換カラムに流速 2.0 ml/min 以下で流す。	
(6) HNO ₃ (2+1) を 30 ml ずつ 3 回, HCl (2+1) を 50 ml ずつ 4 回カラムに通し洗浄する。	
(7) 溶離液 40 ml を流しプルトニウムを溶離し, 流出液はビーカ (50 ml) に受け蒸発乾固する。	
(8) 過塩素酸 1 ml を加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	
(9) 硫酸 (1+19) 10 ml を加え加温溶解する。	

分 析 操 作	備 考
<p>(10) 冷却後メチルレッド指示薬を1滴滴下する。</p> <p>(11) メチルレッドのピンク色が黄色に変色するまで攪拌しながらアンモニア水(1+1)を滴下する。</p> <p>(12) よく攪拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸(1+19)を滴下する。硫酸(1+19)を過剰に10滴滴下する。</p> <p>(13) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ピカを水で洗い、洗液も加える。</p> <p>(14) 白金電極の先が電着液につかるようにし、電着装置にセットする。DC IAを2時間以上通電する。</p> <p>(15) 2滴のアンモニア水を滴下し、さらに1分間通電する。</p> <p>(16) 装置からセルを外し、電着液を捨てる。セルの内側をよく水洗したのち、電着板を取り出す。</p> <p>(17) 電着板を水でよく洗い乾燥後電熱器上で5分間赤熱する。</p> <p>(18) あらかじめ校正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プルトニウムを測定する。測定は15時間以上行う。</p> <p>(19) 標準プルトニウム線源と同じチャンネル範囲の計数(Ns)を読みとり計算する。データの読み出しは、組み込みのプリンタで行う。</p> <p>(20) 次式に従ってプルトニウムの濃度を求める。</p>	<p>(12) この操作でpHが約2になる。この溶液が電着液になる。</p> <p>(18) 波高分析器は^{236}Pu, ^{238}Pu, $^{239+240}\text{Pu}$の標準線源で調整し、プルトニウムの測定範囲をきめておく。またバックグラウンドをあらかじめ15時間以上測定しておく。</p>

6. 計 算

$$^{239+240}\text{Pu}(\text{pCi}/\ell) A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22} \cdot \frac{1}{W}$$

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

$$Y = \frac{\frac{S_2 - B_2}{t} - \frac{t_b}{t} \cdot K}{\frac{f}{100}} \cdot 100 (\%)$$

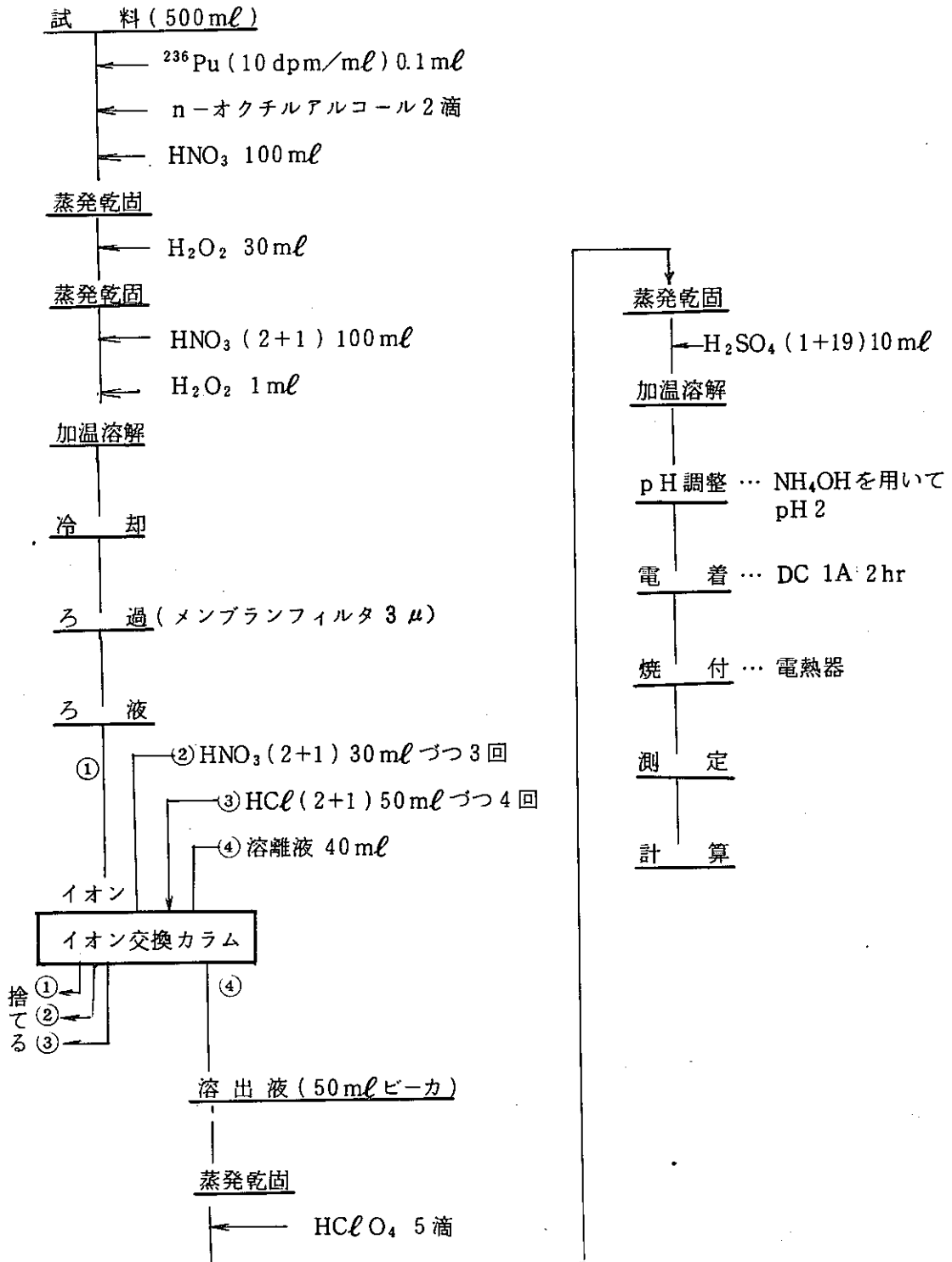
ここで

- A : Pu-239, 240 放射能濃度 (pCi/ℓ)
 σ_A : Pu-239, 240 放射能濃度の誤差 (pCi/ℓ)
 K : スパイクした Pu-236 量 (dpm)
 σ_K : スパイクした Pu-236 量誤差 (dpm)
 t : 試料測定時間 (min)
 t_b : B.G 測定時間 (min)
 S_1 : 試料測定における Pu-239, 240 チャンネル計数值 (counts)
 S_2 : 試料測定における Pu-236 チャンネル計数值 (counts)
 B_1 : B.G 測定における Pu-239, 240 チャンネル計数值 (counts)
 B_2 : B.G 測定における Pu-236 チャンネル計数值 (counts)
 Y : 回収率 (%)
 f : 計数効率 (%)
 W : 試料量 (ℓ)

7. 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(3), 449 (1971)
- (3) 長沢, 坪 ; 原燃公社東海事業所資料, No.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)
- (4) 阪上正信, 今井利夫 ; 第15回日本放射線影響学会 (1972, 1A-21)

8. 工程図



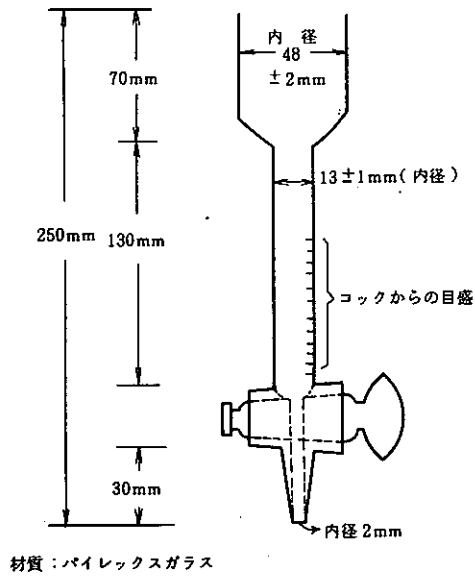


図1 イオン交換カラム

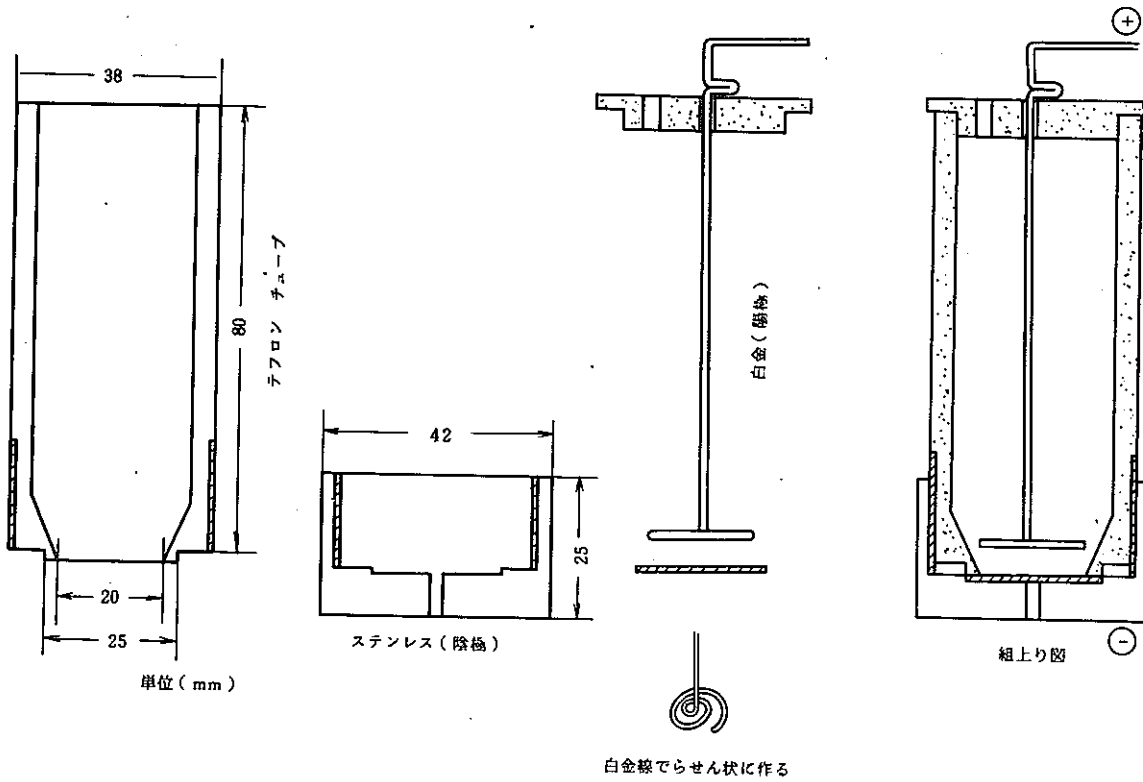


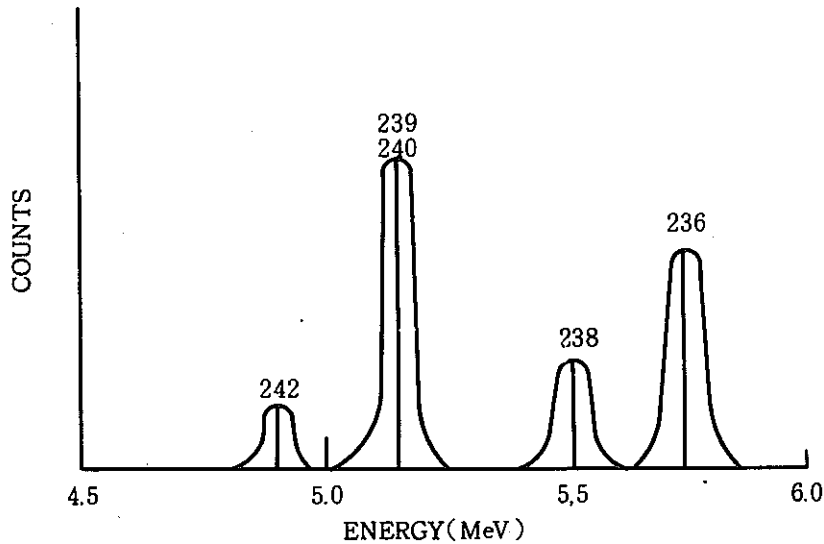
図2 電着セル

付 録

プルトニウム同位体の核データ

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²³⁶Pu, ²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu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下図のようになる。



プルトニウムα線スペクトル

核データ

核 種	α線エネルギー (MeV)	放出率 (%)	半減期 (年)
Pu-236	5.77	69	2.85
	5.72	31	
Pu-238	5.50	72	86.4
	5.46	28	
Pu-239	5.16	73	2.44 × 10 ⁴
	5.15	15	
Pu-240	5.17	76	6537
	5.12	24	
Pu-242	4.90	76	3.9 × 10 ⁵
	4.86	24	

尿中の $^{239} + ^{240}$ Pu の分析法
(TOA 抽出法)

1. 要 旨

試料を硝酸、過酸化水素水で湿式酸化により完全に分解する。硝酸に溶解し、TOA-キシレン抽出-逆抽出により分離精製し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波高分析器でPuの α 線を測定する。本法は緊急に分析を必要とする場合に適用する。

2. 適用範囲および分析精度

本法はプルトニウムの量が0.05 pCi/500 ml以上の試料に適用する。この場合、試料500 mlを用い、15時間以上計測したときの誤差は約30%である。

3. 試薬・器具

試 薬

- 1) 236 Pu 溶液；10 dpm/ml (正確に1ml電着し当該検出器で測定し濃度を求めておく)
- 2) 10% TOA (tri - n - octylamine)；TOA とキシレンを体積比1：9の割合で混合する。
- 3) 硝酸 (2+1)
- 4) 塩酸 (2+1)
- 5) アンモニア水 (1+1)
- 6) 過酸化水素水
- 7) 過塩素酸
- 8) 硫酸 (1+19)
- 9) オクチルアルコール
- 10) メチルレッド指示薬；メチルレッド100 mgを100 mlのアルコールに溶解する。
- 11) 逆抽出液；フッ化水素酸-硝酸混合溶液 (HF 0.01 M HNO₃ 0.4 M) フッ化水素酸 (46%) 0.5 mlと硝酸60 mlを混合し水で1333 mlとする。

器 具

- 1) 電着セル (図1)
- 2) 電着板；厚さ1 mm, 直径24 mmのステンレス板 (SUS 310 製)
- 3) 電着装置
- 4) シリコン半導体検出器 (有効面積450 mm²)
- 5) 検出器用真空容器
- 6) 波高分析器

4. 安 全

フッ化水素酸、塩酸、硝酸、過酸化水素水あるいはアンモニア水などの皮ふ、眼への飛散、または濃厚ガスの吸入などのないよう注意すること。使用済 TOA-キシレンはフッ化水素酸-硝酸の酸化性酸性溶液になっているので水で良く洗ったのち保管する。

5. 操 作

分 析 操 作	備 考
(1) 試料 500 ml を 1 l のコニカルビーカーにとり、 ²³⁶ Pu 標準溶液を一定量、オクチルアルコール 2 滴、硝酸 100 ml を加え蒸発乾固する。	(1) ²³⁶ Pu 標準溶液は回収率補正用のためエッペンドルフマイクロペットを用い正確に加える。オクチルアルコールは発泡防止のため加える。
(2) 放冷後、過酸化水素水 30 ml を加え蒸発乾固する。	(2) 白くなるまで繰り返す。
(3) 放冷後、硝酸(2+1) 30 ml、過酸化水素水 1 ml を加え加熱溶解する。	
(4) 冷却後、メンブランフィルタ(3 μ)を用いて吸引ろ過する。ろ液はビーカー(200 ml)に受ける。	
(5) 分液ロート(300 ml)に 10% TOA 溶液を 50 ml とり、これにろ液を加える。ビーカーを硝酸(2+1)で洗い、洗液も加える。	(5) 10% TOA 溶液はあらかじめ予備平衡しておく。(10% TOA 100 ml を分液ロートにとり、硝酸(2+1) 50 ml を加え 2 分間振とうする)
(6) 2 分間振とうののち、2 相が別れるのを待ち水相を別の分液ロートに移す。これに 10% TOA 20 ml を加える。	(6) 操作 5. で加えた予備平衡済の TOA
(7) 2 分間振とうののち、2 相に分離後水相をすてる。有機相は操作 6. で得た有機相に合わせる。	
(8) 硝酸(2+1) 100 ml を加え 2 分間振とうする。水相はすてる。	
(9) 塩酸(2+1) 500 ml を加え 2 分間振とうする。水相はすてる。	
(10) 0.4 M HNO ₃ - 0.01 M HF 混液 50 ml を加え 2 分間振とうする。水相を 100 ml ビーカーにとり砂浴上で蒸発乾固する。	
(11) 過塩素酸 1 ml を加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	

分 析 操 作	備 考
<p>(12) 硫酸(1+19) 10 mlを加え加温溶解する。</p> <p>(13) 冷却後メチルレッド指示薬を1滴滴下する。</p> <p>(14) メチルレッドのピンク色が黄色に変色するまで攪拌しながらアンモニア水(1+1)を滴下する。</p> <p>(15) よく攪拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸(1+19)を滴下する。硫酸(1+19)を過剰に10滴滴下する。</p> <p>(16) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカーを水で洗い、洗液も加える。</p> <p>(17) 白金電極の先が電着液につかるようにし、電着装置にセットする。DC 1 A を2時間以上通電する。</p> <p>(18) 2滴のアンモニア水(1+1)を滴下しさらに2分間通電する。</p> <p>(19) 装置からセルを外し、電着液を捨てる。セルの内側をよく水洗したのち、電着板を取り出す。</p> <p>(20) 電着板を水で良く洗い乾燥後電熱器上で5分間赤熱する。</p> <p>(21) あらかじめ校正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プルトニウムを測定する。測定は15時間以上行う。</p> <p>(22) 標準プルトニウム線源と同じチャンネル範囲の計数(NS)を読みとり計算する。データの読み出しは、組み込みのプリンタで行う。</p> <p>(23) 次式に従ってプルトニウムの濃度を求める。</p>	<p>(15) この操作でpHが約2になる。この溶液が電着液になる。</p> <p>(21) 波高分析器は²³⁶Pu, ²³⁸Pu, ²³⁹⁺²⁴⁰Puの標準線源で校正し、プルトニウムの測定範囲をきめておく。またバックランドをあらかじめ15時間以上測定しておく。</p>

6. 計 算

$${}^{239+240}\text{Pu}(\text{pCi}/\ell)A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22} \cdot \frac{1}{W}$$

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

$$Y = \frac{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}}{\frac{f}{100} \cdot K} \cdot 100 (\%)$$

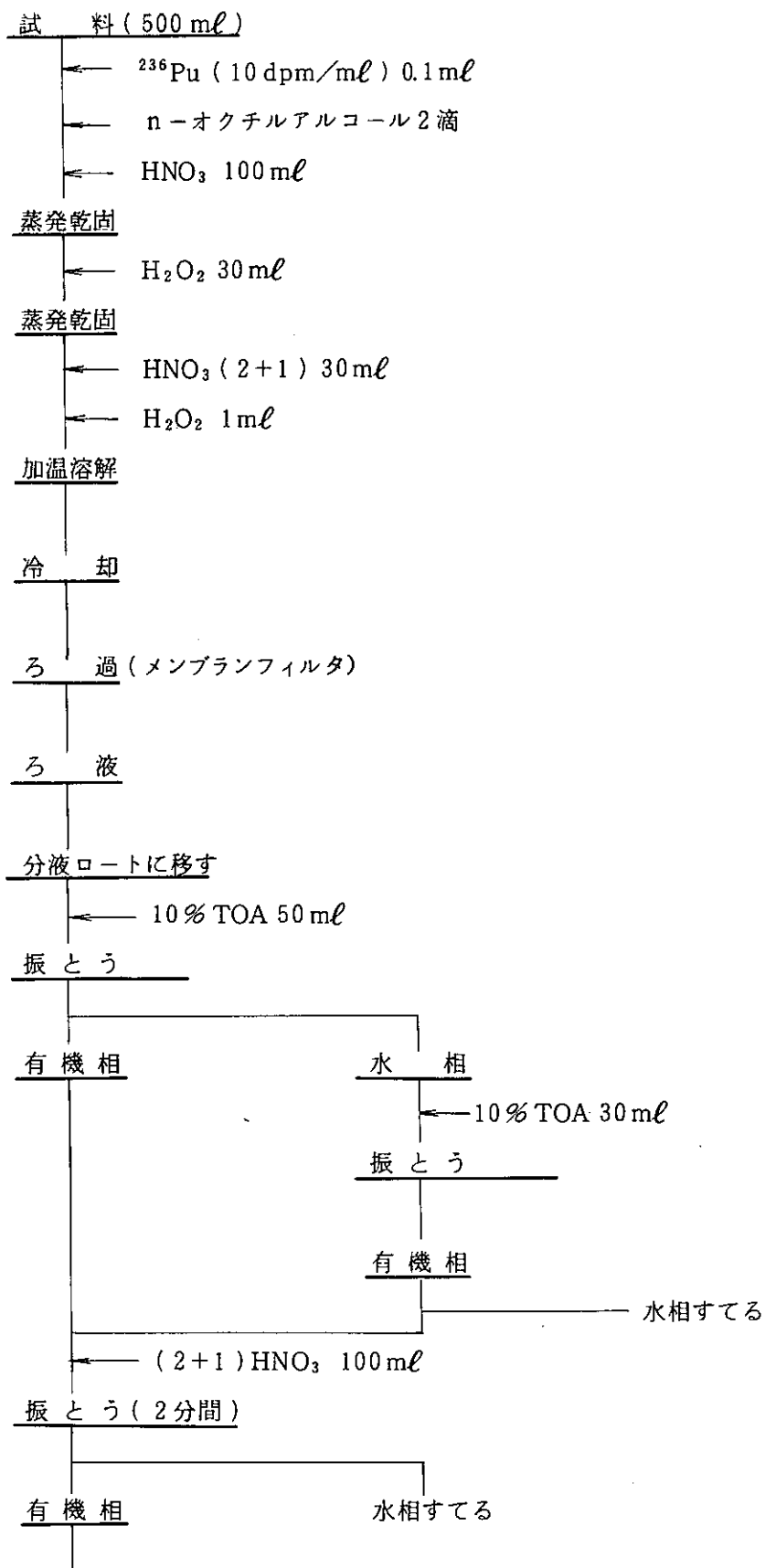
ここで

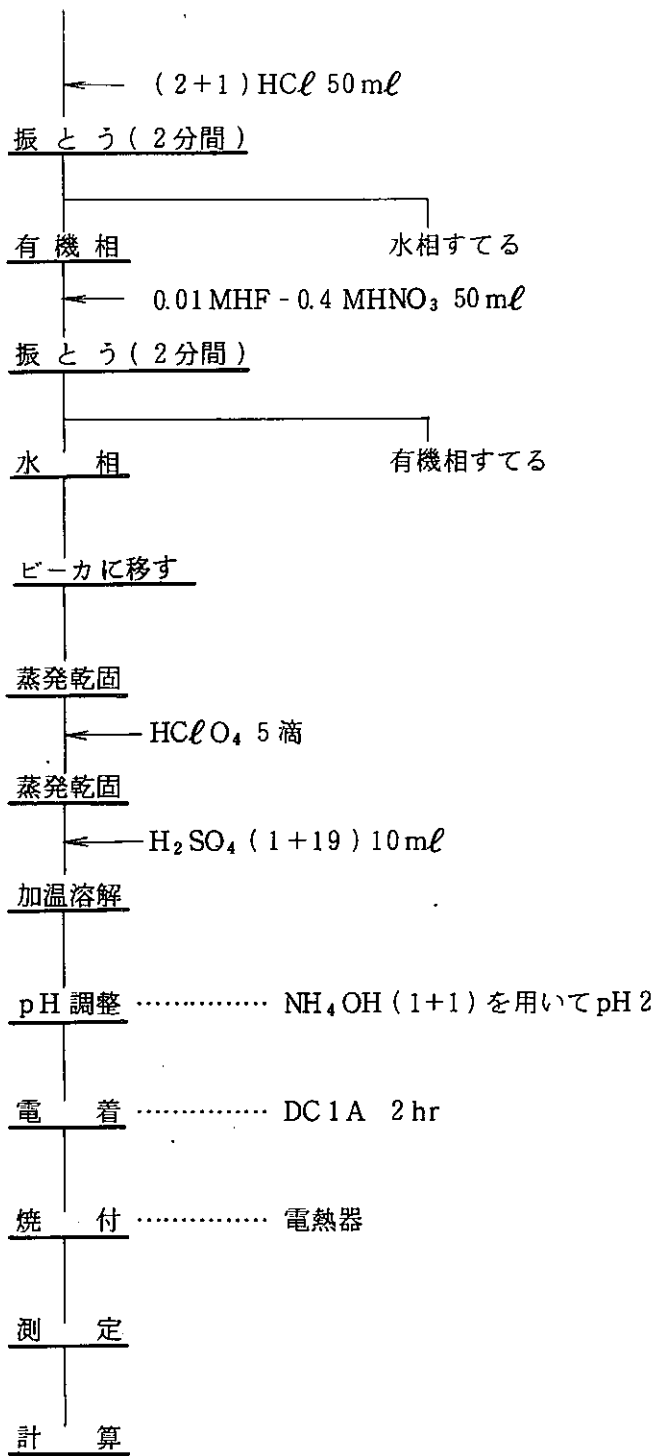
- A : Pu-239, 240 放射能濃度 (pCi/ℓ)
 σ_A : Pu-239, 240 放射能濃度の誤差 (pCi/ℓ)
 K : スパイクした Pu-236 量 (dpm)
 σ_K : スパイクした Pu-236 量誤差 (dpm)
 t : 試料測定時間 (min)
 t_b : B.G 測定時間 (min)
 S_1 : 試料測定における Pu-239, 240 チャンネル計数値 (counts)
 S_2 : 試料測定における Pu-236 チャンネル計数値 (counts)
 B_1 : B.G測定における Pu-239, 240 チャンネル計数値 (counts)
 B_2 : B.G測定における Pu-236 チャンネル計数値 (counts)
 Y : 回収率 (%)
 f : 計数効率 (%)
 W : 試料量 (ℓ)

7. 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(3), 449 (1971)
- (3) 長沢, 坏; 原燃公社東海事業所資料, No.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)
- (4) 阪上正信, 今井利夫; 第15回日本放射線影響学会 (1972, 1A-21)

8. 工程図





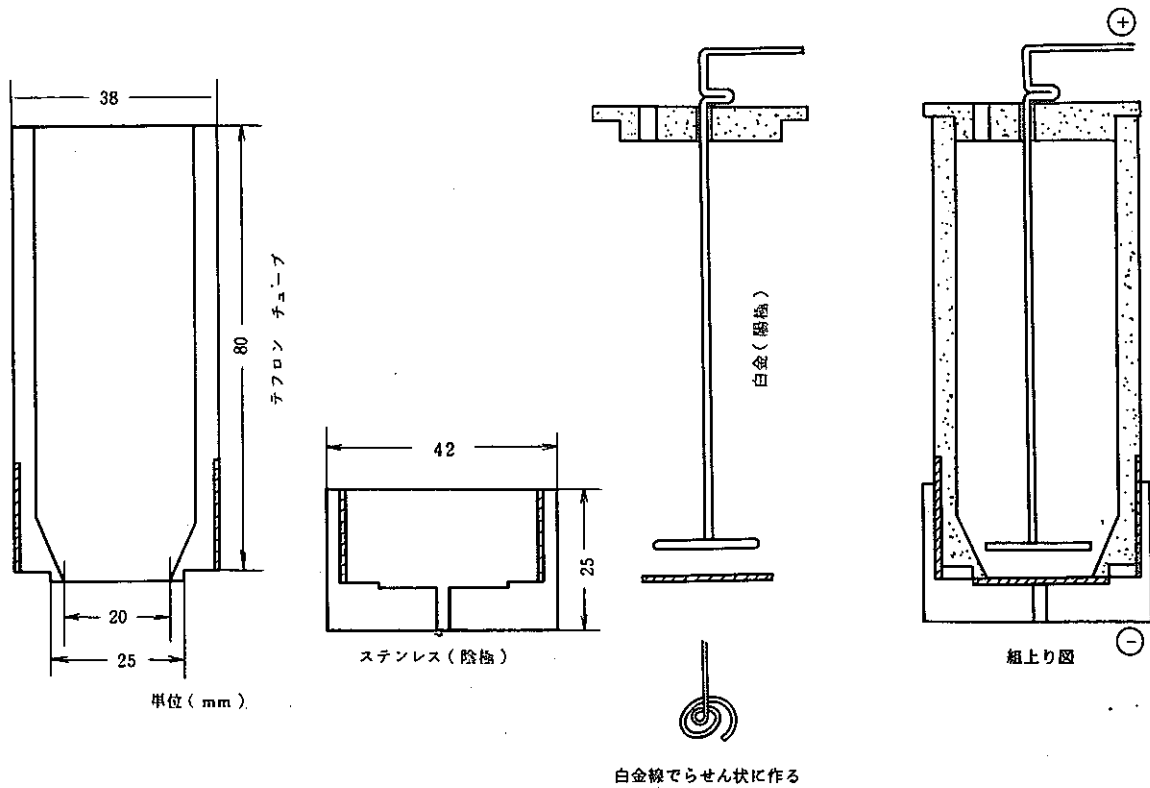


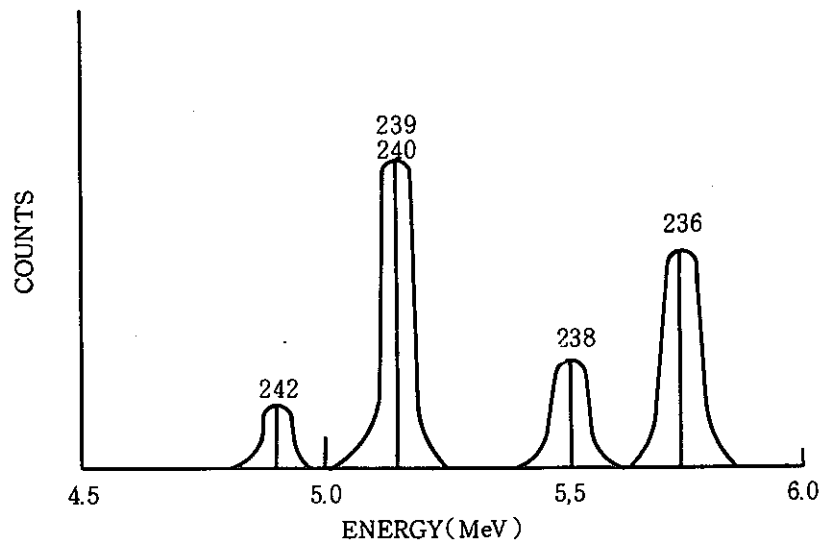
図1 電着セル

付 録

プルトニウム同位体の核データ

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²³⁶Pu, ²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²⁴²Pu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下図のようになる。



プルトニウムα線スペクトル

核データ

核 種	α線エネルギー (MeV)	放出率 (%)	半減期 (年)
Pu-236	5.77	69	2.85
	5.72	31	
Pu-238	5.50	72	86.4
	5.46	28	
Pu-239	5.16	73	2.44 × 10 ⁴
	5.15	15	
Pu-240	5.17	76	6537
	5.12	24	
Pu-242	4.90	76	3.9 × 10 ⁵
	4.86	24	

糞中の $^{239} + ^{240}$ Pu の分析法
(イオン交換法)

1. 要 旨

試料を電気炉で灰化し、王水、過酸化水素水、フッ化水素酸で完全分解したのち、硝酸で溶解する。陰イオン交換分離を行ったのち、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波高分析器でPuの α 線を測定する。

2. 適用範囲および分析精度

本法はプルトニウムの量が0.05 pCi/Sample 以上の試料に適用する。この場合15時間以上計測したときの誤差は約30%である。

3. 試薬・器具

試 薬

- 1) 236 Pu 溶液; 10 dpm/ml (正確に1ml電着し、当該検出器で測定し濃度を求めておく)
- 2) 硝酸,(2+1)
- 3) 塩酸,(2+1)
- 4) 硫酸(1+19)
- 5) 過塩素酸
- 6) アンモニア水
- 7) 過酸化水素水
- 8) メチルレッド指示薬; メチルレッド100 mgをアルコール100 mlに溶解する。
- 9) 分離液; フッ化水素酸-硝酸混合溶液(HF:0.01M, HNO₃:0.4M)フッ化水素酸0.5 mlと硝酸60 mlを混合し水で1333 mlとする。
- 10) 陰イオン交換樹脂; (イ)ダイヤイオンSA#100(100~200 mesh)または(ロ)Dowex 1-X 8(100~200 mesh)をコンデショニング(conditioning)する。
 1. 樹脂500 mlを3 lのビーカーに入れ、2 lの水を加えよく攪拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄をデカンテーションにより除く。この操作を3回繰り返す。
 2. 水酸化ナトリウム溶液(120 g NaOH/l)を1 l加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 3. 1 lの水を加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 4. 塩酸(1+1)2 lを加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 5. 1の要領で樹脂を水洗する。
 6. 水に浸したまま保存する。

7. 使用直前に樹脂5mlを図1のカラムにつめ、水10CV、硝酸(2+1)10CVを流す。

器具

- 1) イオン交換用カラム；(図1)。
- 2) 電着セル；(図2)
- 3) 電着板；厚さ1mm、直径24mmのステンレス板(SUS310製)
- 4) 電着装置
- 5) シリコン半導体検出器(有効面積450mm²)
- 6) 検出器用真空容器
- 7) 波高分析器

4. 安全

フッ化水素酸、塩酸、硝酸あるいはアンモニア水などの皮ふ、眼への飛散または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

5. 分析操作

分 析 操 作	備 考
(1) 試料を蒸発皿に移し、電気炉に入れ、200℃で1時間、450℃で2時間、600℃で2時間灰化する。 (2) 放冷後、エレンマイヤーフラスコ(広口500ml)に移す。 (3) ²³⁶ Pu標準溶液を一定量、王水50mlを加え蒸発乾固する。 (4) 放冷後、過酸化水素水50mlを加え蒸発乾固する。 (5) 放冷後、硝酸(2+1)100mlを加え加熱溶解し、遠心沈殿管(100ml)に移し、遠心分離を行う。 (6) 上澄液をビーカ(200ml)に移し、不溶性残渣をテフロンビーカ(100ml)に移す。 (7) テフロンビーカにフッ化水素酸10mlと硝酸5mlを加え蒸発する。 (8) 硝酸(2+1)10mlで加熱溶解し、操作(6)のビーカに合わせる。 (9) 蒸発乾固後、硝酸(2+1)100mlを加え加熱溶解する。 (10) 冷却後、メンブランフィルター(3μ)を用いて吸引ろ過する。ろ液はビーカ(200ml)に受ける。	(3) ²³⁶ Puは正確に加える。

分 析 操 作	備 考
<p>(11) この溶液をあらかじめ調製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) 硝酸(2+1)を 30 ml ずつ 3 回、塩酸(2+1)を 50 ml ずつ 4 回カラムを通し洗浄する。</p> <p>(13) 溶離液 40 ml を流しプルトニウムを溶離し、流出液はピーカ(50 ml)に受け蒸発乾固する。</p> <p>(14) 過塩素酸 1 ml を加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。</p> <p>(15) 硫酸(1+19) 10 ml を加え加熱溶解する。</p> <p>(16) 冷却後メチルレッド指示薬を 1 滴滴下する。</p> <p>(17) メチルレッドのピンク色が黄色に変色するまでよく攪拌しながらアンモニア水を滴下する。</p> <p>(18) よく攪拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸(1+19)を滴下する。硫酸(1+19)を過剰に 10 滴滴下する。</p> <p>(19) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ピーカは水で洗い洗液も加える。</p> <p>(20) 白金電極の先が電着液につかるようにし、直流電源供給装置にセットする。DC 1A を 2 時間以上通電する。</p> <p>(21) 2 滴のアンモニア水を滴下し、さらに 1 分間通電する。</p> <p>(22) 装置からセルを外し、電着液を捨てる。セルの内側をよく水洗したのち、電着板を取り出す。</p> <p>(23) 電着板を水でよく洗い乾燥後、電熱器上で 5 分間加熱する。</p> <p>(24) あらかじめ校正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プルトニウムを測定する。測定は 15 時間以上行う。</p> <p>(25) 標準プルトニウムと同じチャンネル範囲の計数を読み取り計算する。データの読み出しは、組み込みのプリンタで行う。</p> <p>(26) 次式に従ってプルトニウムの濃度を求める。</p>	<p>(18) この操作で pH が約 2 になる。この溶液が電着液になる。</p> <p>(24) 波高分析器は ^{236}Pu, ^{238}Pu, ^{239}Pu の標準線源で校正しプルトニウムの測定範囲をきめておく。またバックグランドをあらかじめ 15 時間以上測定しておく。</p>

6. 計 算

$${}^{234+240}\text{Pu} (\text{pCi}/\text{Sample}) \cdot A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22} \cdot$$

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

$$Y = \frac{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}}{\frac{f}{100} \cdot K} \cdot 100 (\%)$$

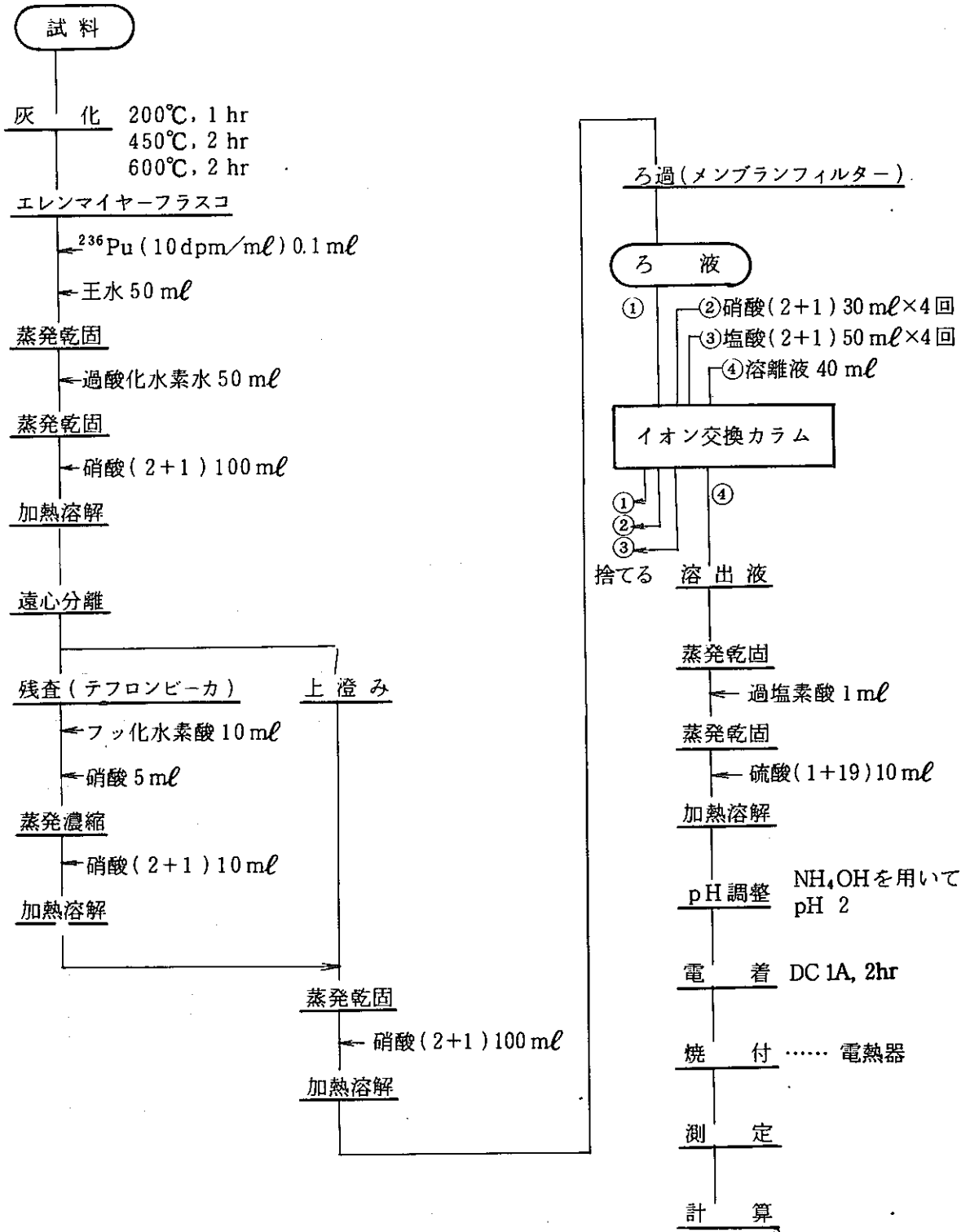
ここで

- A : Pu-239, 240 放射能濃度 (pCi/Sample)
 σ_A : Pu-239, 240 放射能濃度の誤差 (pCi/Sample)
 K : スパイクした Pu-236 量 (dpm)
 σ_K : スパイクした Pu-236 量誤差 (dpm)
 t : 試料測定時間 (min)
 t_b : B.G測定時間 (min)
 S_1 : 試料測定における Pu-239, 240 チャンネル計数値 (counts)
 S_2 : 試料測定における Pu-236 チャンネル計数値 (counts)
 B_1 : B.G測定における Pu-239, 240 チャンネル計数値 (counts)
 B_2 : B.G測定における Pu-236 チャンネル計数値 (counts)
 Y : 回収率 (%)
 f : 計数効率 (%)

7. 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(3), 449 (1971)
- (3) 長沢, 坏; 原燃公社東海事業所資料, No.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)
- (4) 阪上正信, 今井利夫; 第15回日本放射線影響学会 (1972, 1A-21)

8. 工程図



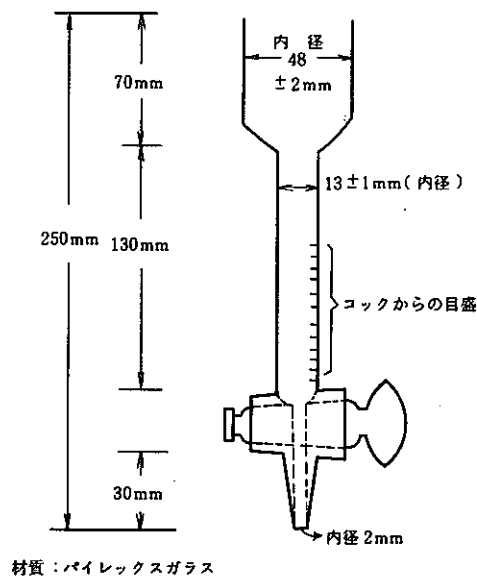


図1 イオン交換カラム

11

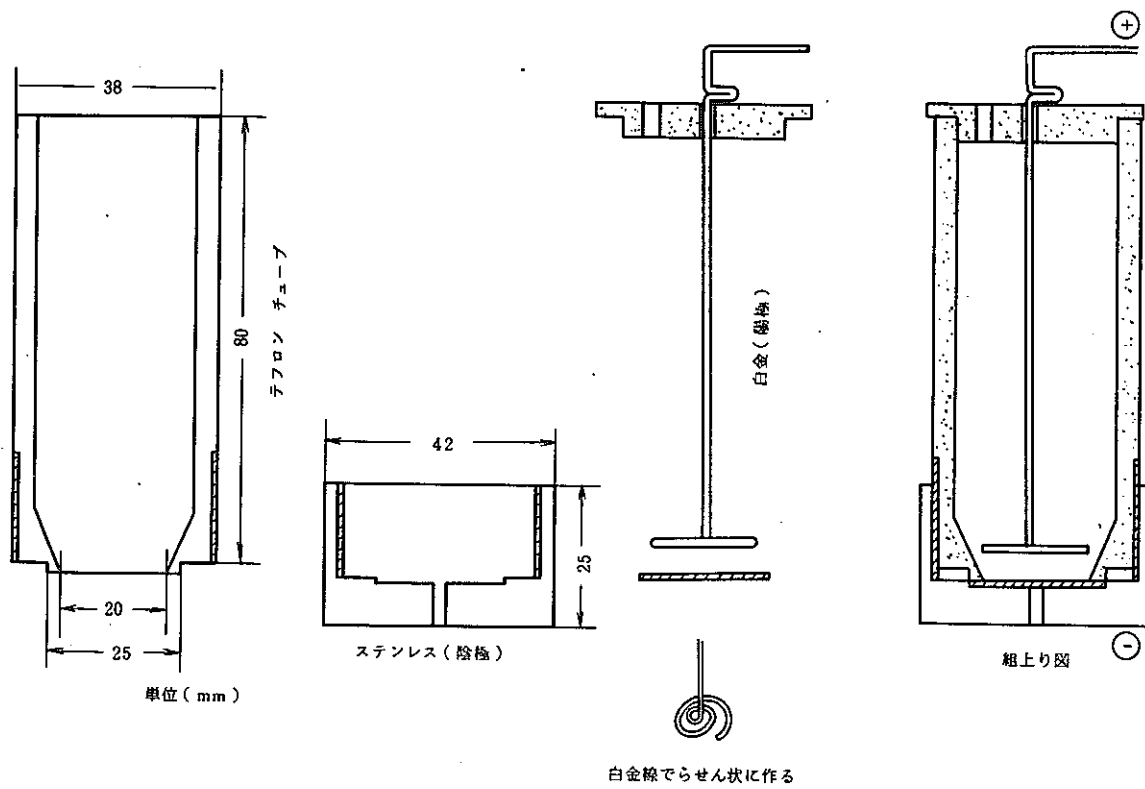


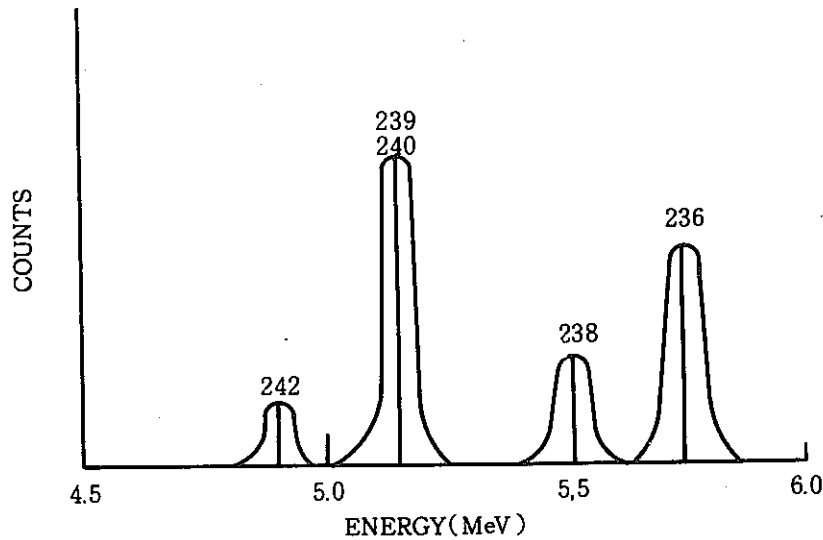
図2 電着セル

付 録

プルトニウム同位体の核データ

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²³⁶Pu, ²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²⁴²Pu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下図のようになる。



プルトニウムα線スペクトル

核データ

核 種	α線エネルギー (MeV)	放出率 (%)	半減期 (年)
Pu-236	5.77	69	2.85
	5.72	31	
Pu-238	5.50	72	86.4
	5.46	28	
Pu-239	5.16	73	2.44 × 10 ⁴
	5.15	15	
Pu-240	5.17	76	6537
	5.12	24	
Pu-242	4.90	76	3.9 × 10 ⁵
	4.86	24	

糞中の $^{239} + ^{240}$ Pu の分析法
(TOA抽出法)

1. 要 旨

試料を電気炉で灰化し、王水、過酸化水素水、フッ化水素酸で完全分解したのち、硝酸で溶解する。TOA-キシレン抽出-逆抽出により分離精製し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波高分析器でPuの α 線を測定する。本法は緊急に分析を必要とする場合に適用する。

2. 適用範囲および分析精度

本法はプルトニウムの量が0.05 pCi/Sample以上の試料に適用する。この場合15時間以上計測した時の誤差は約30%である。

3. 試薬・器具

試 薬

- 1) 236 Pu 溶液; 10 dpm/ml (正確に1 ml 電着し当該検出器で測定し濃度を求めておく)
- 2) 10% TOA (tri-n-octylamine); TOA とキシレンを体積比 1 : 9 の割合で混合する。
- 3) 硝酸, (2+1)
- 4) 塩酸 (2+1)
- 5) アンモニア水 (1+1)
- 6) 過酸化水素水
- 7) 過塩素酸
- 8) 硫酸 (1+19)
- 9) オクチルアルコール
- 10) メチルレッド指示薬; メチルレッド 100 mg を 100 ml のアルコールに溶解する。
- 11) 逆抽出液; フッ化水素酸-硝酸混合溶液 (HF 0.01 M - HNO₃ 0.4 M) フッ化水素酸 (46%) 0.5 ml と硝酸 60 ml を混合し水で 1333 ml とする。

器 具

- 1) 電着セル (図 1)
- 2) 電着板; 厚さ 1 mm, 直径 24 mm のステンレス板 (SUS 310) 製
- 3) 電着装置
- 4) シリコン半導体検出器 (有効面積 450 mm²)
- 5) 検出器用真空容器
- 6) 波高分析器

4. 安 全

フッ化水素酸、塩酸、硝酸、過酸化水素水あるいはアンモニア水などの皮ふ、眼への飛散、または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。使用済TOA-キシレンはフッ化水素酸-硝酸の酸化性酸性溶液になっているので水で良く洗ったのち保管する。

5. 分析操作

分 析 操 作	備 考
<p>(1) 試料を蒸発皿に移し、電気炉に入れ200℃で1時間、450℃で2時間、600℃で2時間灰化する。</p> <p>(2) 放冷後、エレンマイヤーフラスコ(広口500 ml)に移す。</p> <p>(3) ^{236}Pu 標準溶液を一定量、王水50 ml を加え蒸発乾固する。</p> <p>(4) 放冷後、過酸化水素水50 ml を加え蒸発乾固する。</p> <p>(5) 放冷後、硝酸(2+1) 100 ml を加え加熱溶解し、遠心沈殿管(100 ml)に移し遠心分離を行う。</p> <p>(6) 上澄液をビーカ(200 ml)に移し、不溶性残渣をテフロンビーカ(100 ml)に移す。</p> <p>(7) テフロンビーカにフッ化水素酸10 ml と硝酸5 ml を加え蒸発する。</p> <p>(8) 硝酸(2+1) 10 ml で加熱溶解し、操作(6)のビーカ-に合わせる。</p> <p>(9) 蒸発乾固後、硝酸(2+1) 30 ml 過酸化水素1 ml を加え加熱溶解する。</p> <p>(10) 冷却後、メンブランフィルタ(3 μm)を用いて吸引ろ過する。ろ液はビーカ(200 ml)に受ける。</p> <p>(11) 分液ロート(300 ml)に10% TOA 溶液を50 ml ととり、これにろ液を加える。ビーカを硝酸(2+1)で洗い、洗液も加える。</p> <p>(12) 2分間振とうののち、2相が分離するのを待ち水相を別の分液ロートに移す。これに10% TOA 20 ml を加える。</p> <p>(13) 2分間振とうののち、2相に分離後水相をすてる。</p>	<p>(3) ^{236}Pu は回収率補正用のため、エッペンドルフマイクロピペットを用いて正確に加える。</p> <p>(11) 10% TOA 溶液はあらかじめ予備平衡しておく。(10% TOA 100 ml を分液ロートにとり、硝酸(2+1) 50 ml を加え2分間振とうする。)</p>

分 析 操 作	備 考
<p>有機相は操作(12)で得た有機相に合わせる。</p> <p>(14) 硝酸(2+1) 100 ml を加え 2 分間振とうする。水相はすてる。</p> <p>(15) 塩酸(2+1) 50 ml を加え 2 分間振とうする。水相はすてる。</p> <p>(16) 0.4 M HNO₃-0.01M HF 混液 50 ml を加え 2 分間振とうする。水相をピーカ(100ml)にとり砂浴上で蒸発乾固する。</p> <p>(17) 過塩素酸 1ml を加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。</p> <p>(18) 硫酸(1+19) 10 ml を加え加熱溶解する。</p> <p>(19) 冷却後メチルレッド指示薬を 1 滴滴下する。</p> <p>(20) メチルレッドのピンク色が黄色に変色するまで攪拌しながらアンモニア水(1+1)を滴下する。</p> <p>(21) よく攪拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸(1+19)を滴下する。硫酸(1+19)を過剰に 10 滴滴下する。</p> <p>(22) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ピーカを水で洗い、洗液も加える。</p> <p>(23) 白金電極の先が電着液につかるようにし、直流電源供給装置にセットする。DC1A を 2 時間以上通電する。</p> <p>(24) 2 滴のアンモニア水(1+1)を滴下しさらに 2 分間通電する。</p> <p>(25) 装置からセルを外し、電解液を捨てる。セルの内側をよく水洗したのち、電着板を取り出す。</p> <p>(26) 電着板を水でよく洗い乾燥後電熱器上で 5 分間赤熱する。</p> <p>(27) あらかじめ校正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プルトニウムを測定する。測定は 15 時間以上行う。</p> <p>(28) 標準プルトニウム線源と同じチャンネル範囲の計数(NS)を読みとり計算する。データの読み出しは、組み込みのプリンタで行う。</p> <p>(29) 次式に従ってプルトニウムの濃度を求める。</p>	<p>(21) この操作で pH が約 2 になる。この溶液が電着液になる。</p> <p>(27) 波高分析器は ²³⁶Pu, ²³⁸Pu, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu の標準試料で校正し、プルトニウムの測定範囲をきめておく。またバックグラウンドをあらかじめ 15 時間以上測定しておく。</p>

6. 計 算

$${}^{239+240}\text{Pu} (\text{pCi}/\text{Sample}) \cdot A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22}$$

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

$$Y = \frac{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}}{\frac{f}{100} \cdot K} \cdot 100 (\%)$$

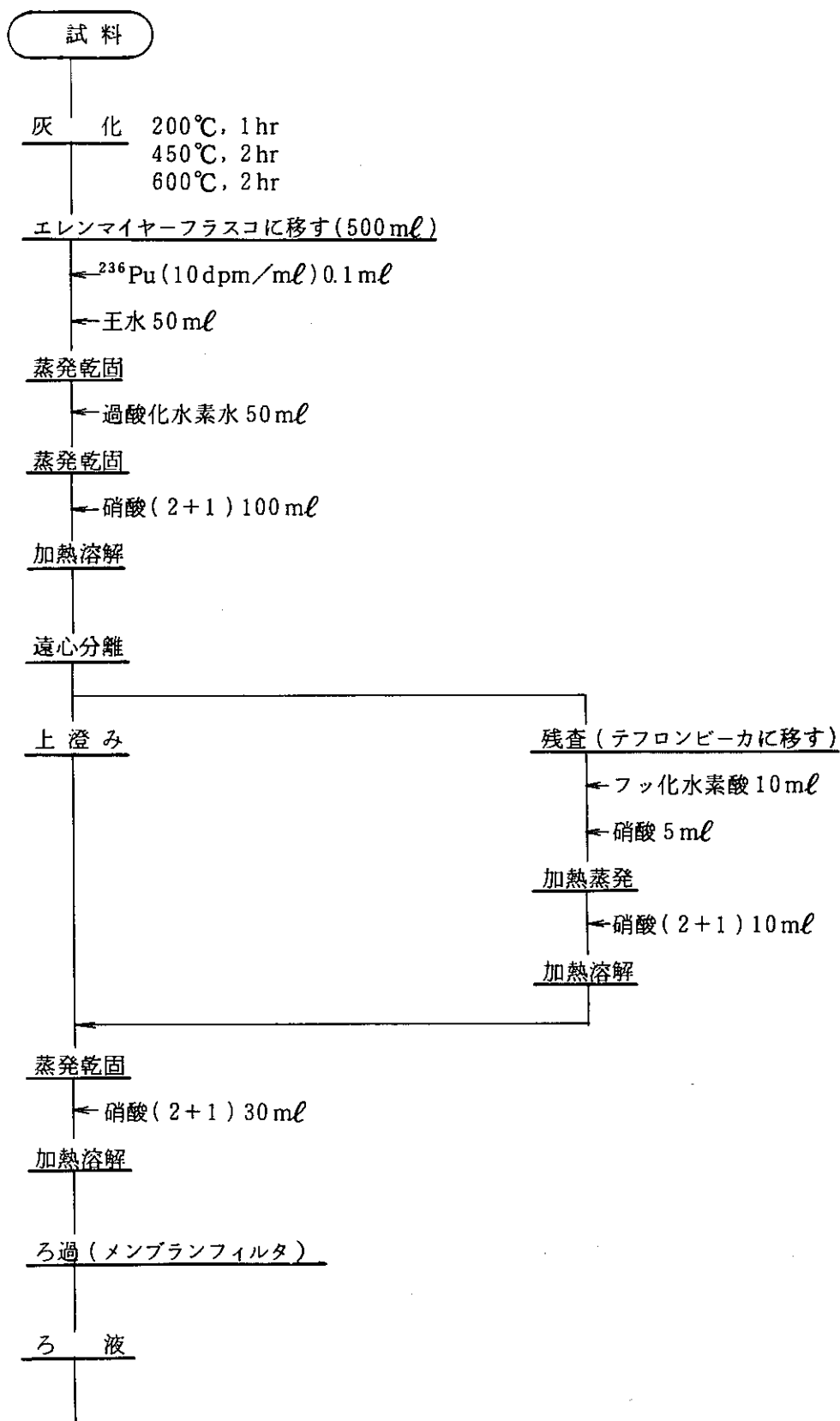
ここで

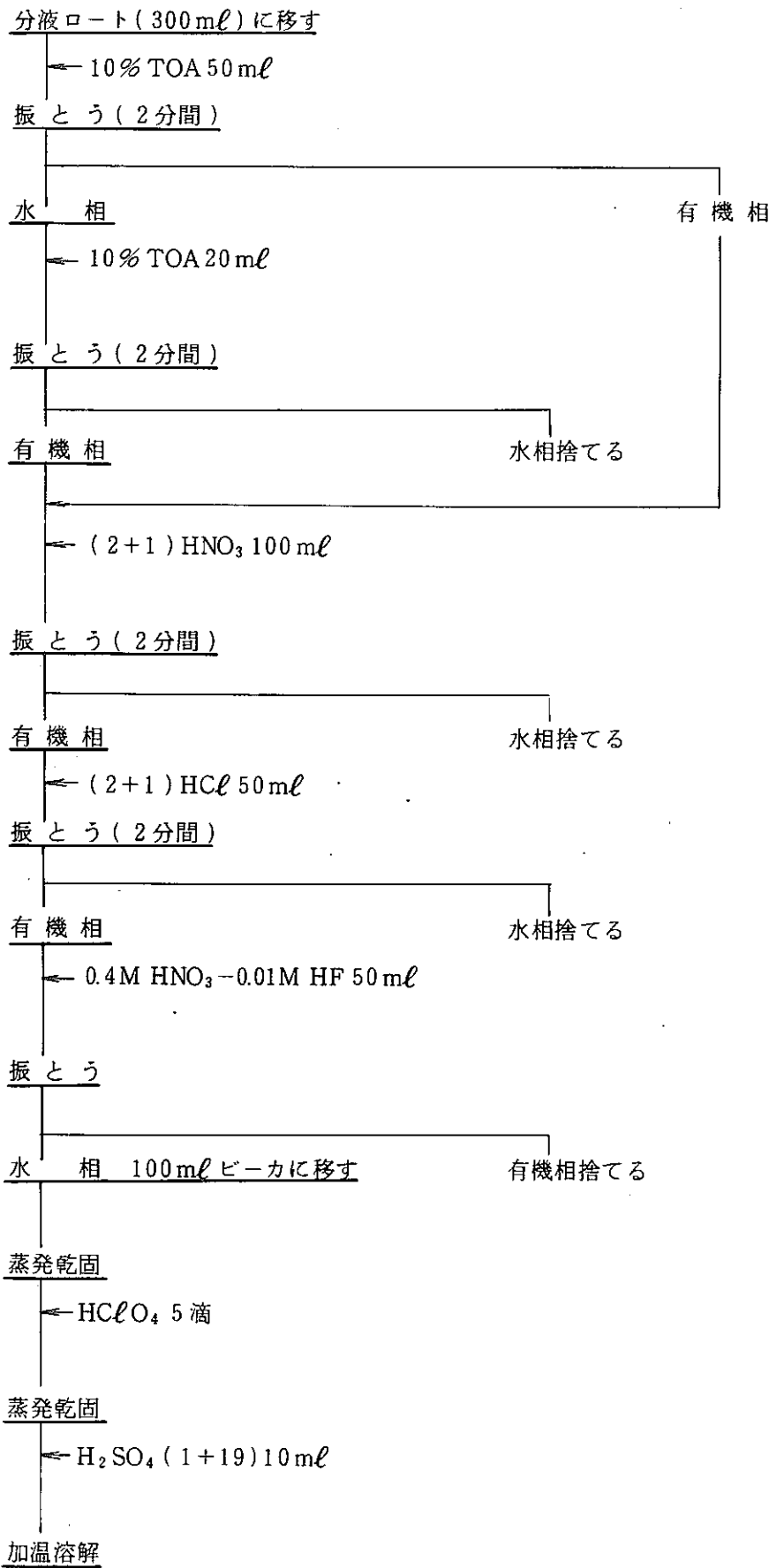
- A ; Pu-239, 240 放射能濃度 (pCi/Sample)
 σ_A ; Pu-239, 240 放射能濃度の誤差 (pCi/Sample)
 K ; スパイクした Pu-236 量 (dpm)
 σ_K ; スパイクした Pu-236 量誤差 (dpm)
 t ; 試料測定時間 (min)
 t_b ; B.G 測定時間 (min)
 S_1 ; 試料測定における Pu-239, 240 チャンネル計数値 (counts)
 S_2 ; 試料測定における Pu-236 チャンネル計数値 (counts)
 B_1 ; B.G 測定における Pu-239, 240 チャンネル計数値 (counts)
 B_2 ; B.G 測定における Pu-236 チャンネル計数値 (counts)
 Y ; 回収率 (%)
 f ; 計数効率 (%)

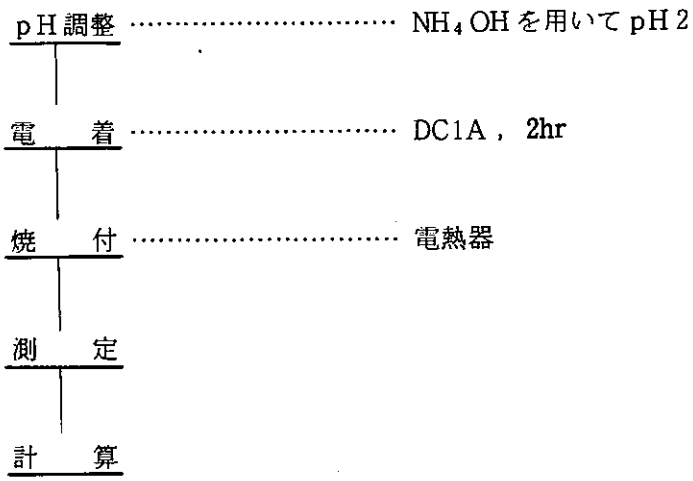
7. 文 献

- (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(3), 449 (1971)
- (3) 長沢 坏; 原燃公社東海事業所資料, No 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)
- (4) 阪上正信, 今井利夫; 第15回日本放射線影響学会 (1972, 1A-21)

8. 工程図







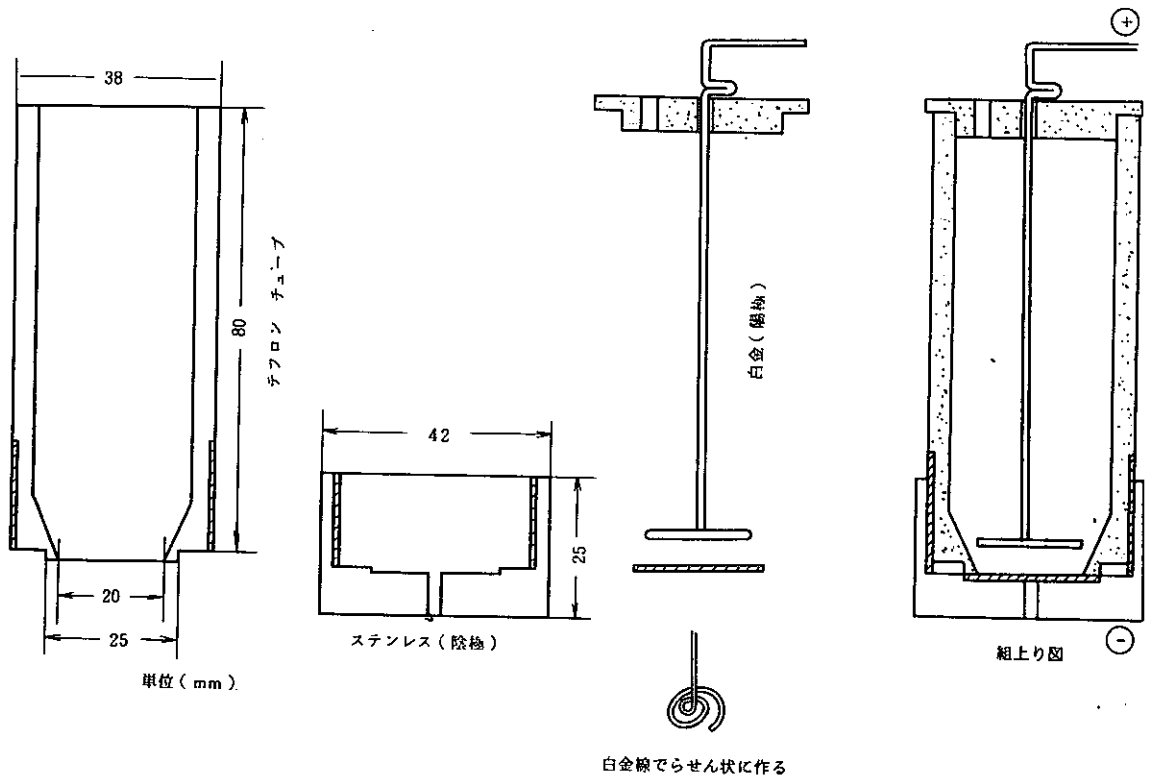


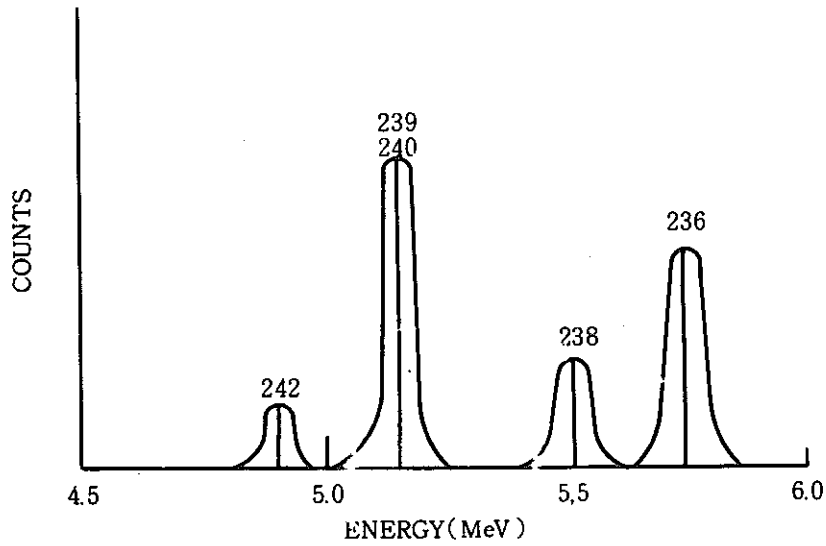
図1 電着セル

付 録

プルトニウム同位体の核データ

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²³⁶Pu, ²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²⁴²Pu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下図のようになる。



プルトニウムα線スペクトル

核データ

核 種	α線エネルギー (MeV)	放出率 (%)	半減期 (年)
Pu-236	5.77	69	2.85
	5.72	31	
Pu-238	5.50	72	86.4
	5.46	28	
Pu-239	5.16	73	2.44×10 ⁴
	5.15	15	
Pu-240	5.17	76	6537
	5.12	24	
Pu-242	4.90	76	3.9×10 ⁵
	4.86	24	

尿中のウラン分析法

1. 要 旨

試料を硝酸、過酸化水素で湿式酸化により完全に分解する。塩酸に溶解し、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波高分析器でUの α 線を測定する。

2. 適用範囲および分析精度

本法はウランの量が0.05P Ci/500 ml以上の試料に適用する。この場合、試料500 mlを用い、15時間以上計測したときの誤差は約30%である。

3. 試薬・器具

試 薬

- 1) ^{232}U 溶液; 10 dpm/ml (正確に1 mlを電着し当該検出器で測定し濃度を求めておく)
- 2) 硝 酸
- 3) 塩 酸 (2+1)
- 4) 硫 酸 (1+19)
- 5) アンモニア水 (1+1)
- 6) 過酸化水素水
- 7) 過塩素酸
- 8) オクチルアルコール
- 9) メチルレッド指示薬; メチルレッド100 mgをアルコール100 mlに溶解する。
- 10) 溶離液; 0.1N 塩酸 (塩酸8.8 mlを水で1 lにする)
- 11) 陰イオン交換樹脂; (イ)ダイヤイオンSA#100 (100~200 mesh) または (ロ)Dowex 1-X 8 (100~200 mesh)をコンデショニング (conditioning) する。
 1. 樹脂500 mlを3 lのビーカーに入れ、2 lの水を加えよく攪拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄をデカンテーションにより除く。この操作を3回繰り返す。
 2. 水酸化ナトリウム溶液 (120 g NaOH/l)を1 lに加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 3. 1 lの水を加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 4. 塩酸 (1+1) 2 lを加えよく攪拌する。上澄をデカンテーションにより除く。
 5. 1.の要領で樹脂を水洗する。
 6. 水に浸したまま保存する。
 7. 使用直前に樹脂5 mlを図1のカラムにつめ、水10 CV, 塩酸 (2+1) 10 CVを流す。

器具

- 1) イオン交換カラム；(図1)
- 2) 電着セル；(図2)
- 3) 電着板；厚さ1mm，直径24mmのステンレス板(SUS310製)
- 4) 電着装置
- 5) シリコン半導体検出器(有効面積450mm²以上)
- 6) 検出器用真空容器
- 7) 波高分析器

4. 安全

フッ化水素酸，塩酸，硝酸あるいはアンモニア水などの皮ふ，眼への飛散または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

5. 分析操作

分 析 操 作	備 考
(1) 試料500mlをコニカルビーカー(1ℓ)にとり， ²³² U標準溶液一定量を加える。オクチルアルコール2滴，硝酸100mlを加え蒸発乾固する。	(1) ²³² U溶液は回収率補正用なので正確に加えること。
(2) 放冷後，過酸化水素水30mlを加え蒸発乾固する。	(2) 白くなるまで繰り返す。
(3) 放冷後，塩酸(2+1)100mlを加え加熱溶解する。	
(4) 冷却後，メンブランフィルタを用いて吸引ろ過する。ろ液は200mlビーカーに受ける。	
(5) この溶液をあらかじめ調製してあるイオン交換カラムに流速2.0ml/min以下で通す。	
(6) 塩酸(2+1)を50mlずつ4回順次カラムを洗浄する。溶離液40mlを流しウランを溶離し，流出液はビーカー(50ml)に受ける。	
(7) 過塩素酸1mlを加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	
(8) 硫酸(1+19)10mlを加え加熱溶解する。	
(9) 冷却後メチルレッド指示薬を1滴滴下する。	
(10) メチルレッドのピンク色が黄色に変色するまで攪拌しながらアンモニア水(1+1)を滴下する。	
(11) よく攪拌しながら溶液がピンク色に変色するまで，	(11) この操作でpHが約2になる。

分 析 操 作	備 考
<p>硫酸(1+19)を滴下する。硫酸(1+19)を過剰に10滴滴下する。</p> <p>(12) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカーを水で洗い、洗液も加える。</p> <p>(13) 白金電極の先が電着液につかるようにし、直流電源供給装置にセットする。DC 1Aを2時間以上通電する。</p> <p>(14) 2滴のアンモニア水を滴下しさらに1分間通電する。</p> <p>(15) 装置からセルを外し、電着液を捨てる。セルの内側をよく水洗したのち、電着板を取り出す。</p> <p>(16) 電着板を水でよく洗い乾燥後電熱器上で5分間赤熱する。</p> <p>(17) あらかじめ校正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ウランを測定する。測定は15時間以上行う。</p> <p>(18) 天然ウラン線源と同じチャンネル範囲の計数(NS)を読み取り計算する。データの読み出しは、組み込みのプリンタで行う。</p> <p>(19) 次式に従ってウランの濃度を求める。</p>	<p>(17) 波高分析器は天然ウランの標準線源で校正し、ウランの測定範囲をきめておく。またバックグラウンドをあらかじめ15時間以上測定しておく。</p>

6. 計 算

$${}^{234+238}\text{U} (\text{pCi}/\text{Sample}) A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{tb}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{tb}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22} \cdot \frac{1}{W}$$

$$\sigma A = A \cdot \sqrt{\frac{S_1 tb^2 + B_1 t^2}{(S_1 tb - B_1 t)^2} + \frac{S_2 tb^2 + B_2 t^2}{(S_2 tb - B_2 t)^2} + \left(\frac{\sigma K}{K}\right)^2}$$

$$Y = \frac{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{tb}}{\frac{f}{100} \cdot K} \cdot 100 (\%)$$

ここで、

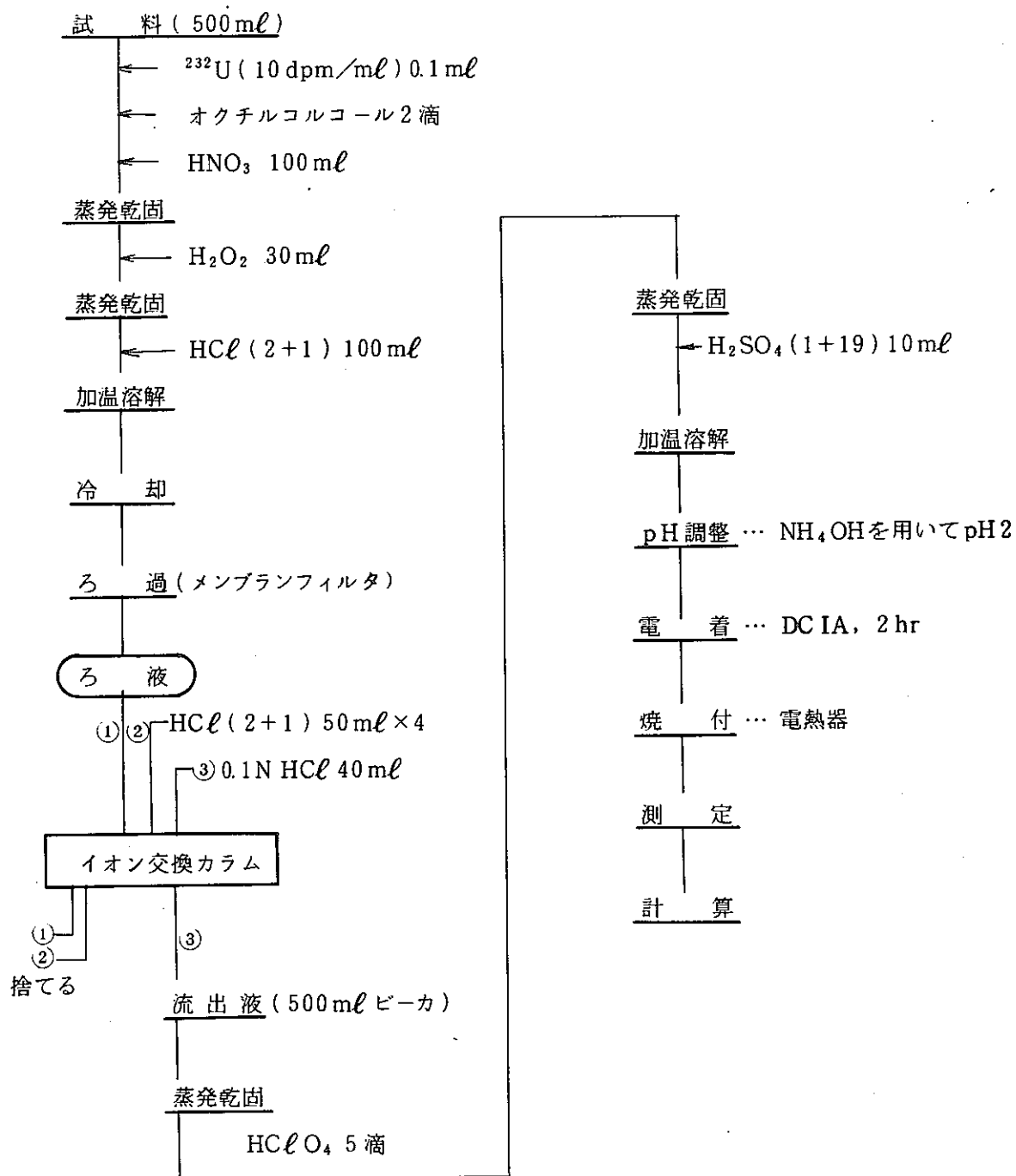
A ; ${}^{234+238}\text{U}$ 放射能濃度 (pCi/l)

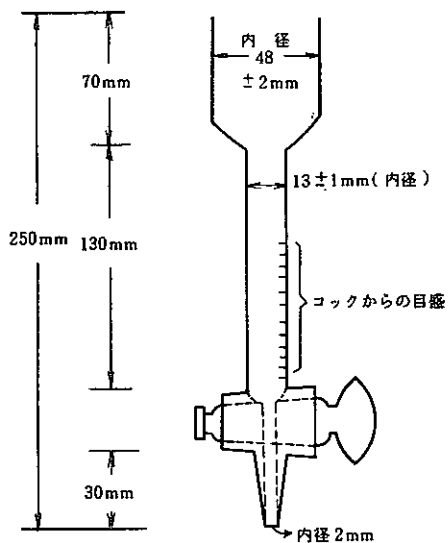
- σ_A ; $^{234+238}\text{U}$ 放射能濃度の誤差 (pCi/ ℓ)
K ; スパイクしたU-232量 (dpm)
 σ_K ; スパイクしたU-232量誤差 (dpm)
t ; 試料測定時間 (min)
tb ; B, G 測定時間 (min)
S₁ ; 試料測定におけるU-234チャンネル計数值プラスU-238計数值 (counts)
S₂ ; 試料測定におけるU-232チャンネル計数值 (counts)
B₁ ; BG測定におけるU-234チャンネル計数值プラスU-238計数值 (counts)
B₂ ; BG測定におけるU-232チャンネル計数值 (counts)
Y ; 回収率 (%)
f ; 計数効率 (%)
W ; 試料量 (ℓ)

7. 文 献

- (1) 尾方 昇 海水中のウランの採取 (1)日本原子力学会誌10(12) 672-678 (1968)
- (2) S. B. Savvin. Analytical Use of Arsenazo III
 - (I) Talanta 8 673-685 (1961)
 - (II) ibid 11 1-6 (1964)
 - (III) ibid 11 7-19 (1964)
- (3) 阪上正信, 市川倫夫, 微量ウランのケイ光定量, 分析化学10, 645-651 (1961)
- (4) 赤石 準, 矢部 明, 固体蛍光法によるウランの定量法 JAERI-memo 3622 (1969)
- (5) 後藤秀弘, メチルイソブチルケトン抽出による金属の分析化学と工業, 18(8) 1167-1172 (1965)

8. 工程図





材質：パイレックスガラス

図1 イオン交換カラム

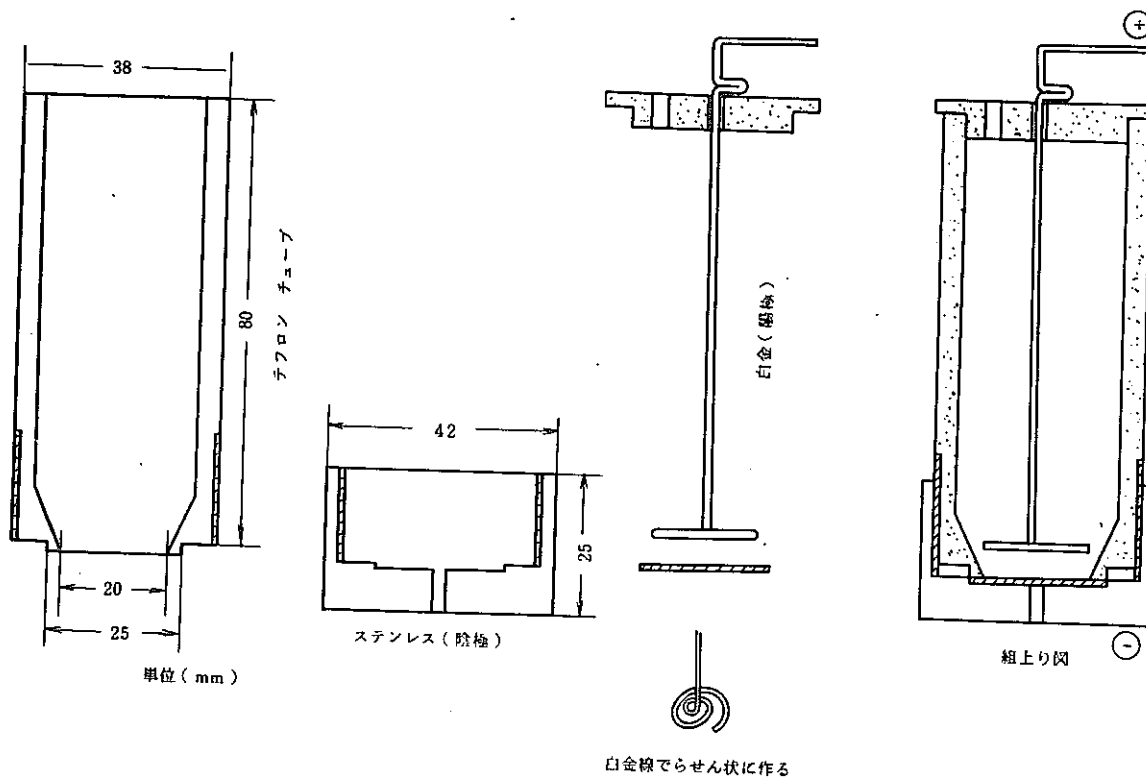


図2 電着セル

表1 ウランの主要同位体の核データなど

同位体	半減期(年)	α 線のエネルギー(放出率)(MeV)	比放射能(dpm/ μ g)
^{232}U	72	5.32(68%) 5.27(32%)	
^{233}U	1.62×10^5	4.82(83%) 4.78(15%)	2.1×10^4
^{234}U	2.47×10^5	4.77(72%) 4.72(28%)	1.4×10^4
^{235}U	7.1×10^8	4.58(8%) 4.40(57%) 4.37(18%)	4.8
^{236}U	2.39×10^7	4.49(76%) 4.44(24%)	1.4×10^2
^{238}U	4.51×10^9	4.20(75%) 4.15(25%)	0.74

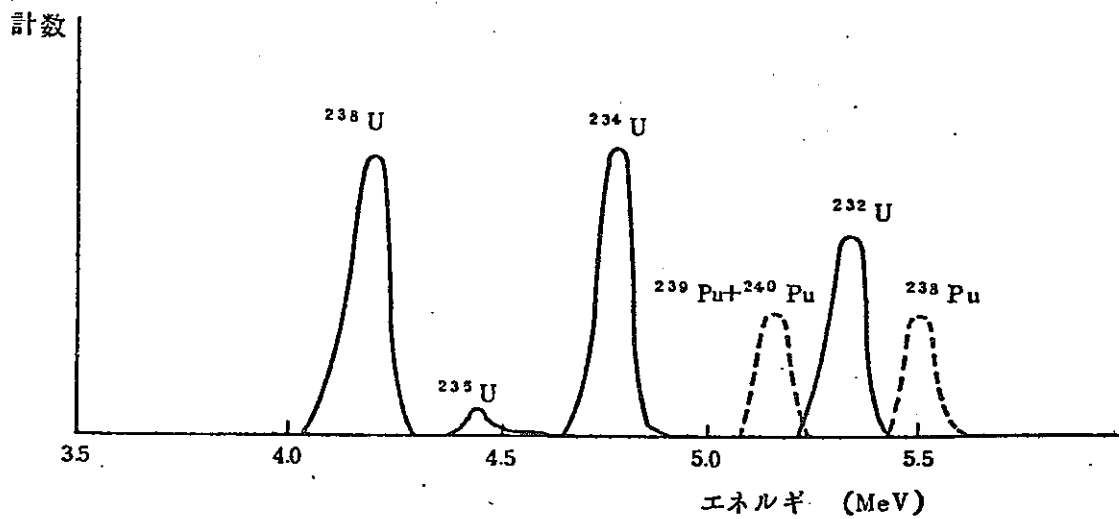


図3 ウラン同位体の α 線スペクトル図の例(天然ウラン+ ^{232}U)

糞中のウランの分析法

1. 要 旨

試料を電気炉で灰化し、王水、過酸化水素水、フッ化水素酸で完全分解したのち、塩酸で溶解する。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波高分析器で、Uの α 線を測定する。

2. 適用範囲および分析精度

本法はウランの量が0.05 pCi/sample以上の試料に適用する。この場合15時間以上計測したときの誤差は約30%である。

3. 試薬・器具

試 薬

- (1) ^{232}U 溶液；10 dpm/ml (正確に1 mlを電着し当該検出器で測定し濃度を求めておく)
- (2) 硝酸
- (3) 塩酸(2+1), 0.1 M
- (4) 硫酸(1+19)
- (5) 過酸化水素水
- (6) 過塩素酸
- (7) フッ化水素酸
- (8) アンモニア水(1+1)
- (9) メチルレッド指示薬；メチルレッド100 mgをアルコール100 mlに溶解する。
- (10) 陰イオン交換樹脂；(イ)ダイヤイオンSA#100(100~200 mesh)または(ロ)Dowex 1-X 8(100~200 mesh)をコンデショニング(conditioning)する。
 1. 樹脂500 mlを3 lのビーカーに入れ、2 lの水を加えよく攪拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより除く。この操作を3回繰り返す。
 2. 水酸化ナトリウム溶液(120 g NaOH/l)を1 l加えよく攪拌する。上澄みをデカンテーションにより除く。
 3. 1 lの水を加えよく攪拌する。上澄みをデカンテーションにより除く。
 4. 塩酸(1+1) 2 lを加えよく攪拌する。上澄みをデカンテーションにより除く。
 5. 1の要領で樹脂を水洗する。
 6. 水に浸したまま保存する。
 7. 使用直前に樹脂5 mlを図1のカラムに詰め、水10 CV, 硝酸(2+1)10 CVを流す。

器具

- (1) イオン交換用カラム；(図1)
- (2) 電着セル；(図2)
- (3) 電着板；厚さ1mm，直径24mmのステンレス板(SUS310製)
- (4) 電着装置
- (5) シリコン半導体検出器(有効面積450mm²)
- (6) 検出器用真空容器
- (7) 波高分析器

4. 安全

フッ化水素酸，塩酸，硝酸あるいはアンモニア水などの皮ふ，眼への飛散または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

5. 分析操作

分 析 操 作	備 考
<ol style="list-style-type: none"> (1) 試料を蒸発皿に移し，電気炉に入れ，200℃で1時間，450℃で2時間，600℃で2時間灰化する。 (2) 放冷後，エレンマイヤーフラスコ(広口500ml)に移す。 (3) 王水50mlを加え蒸発乾固する。 (4) 放冷後，過酸化水素水50mlを加え蒸発乾固する。 (5) 放冷後，硝酸(2+1)100mlを加え加熱溶解し，遠心沈殿管(100ml)に移し，遠心分離を行う。 (6) 上澄液をビーカ(200ml)に移し，不溶性残渣をテフロンビーカ(100ml)に移す。 (7) 操作(6)のテフロンビーカにフッ化水素酸10mlを加え加熱溶解し，操作(6)のビーカに合わせる。 (8) 硝酸(2+1)を10ml加え加熱溶解し操作(6)のビーカに合わせる。 (9) 蒸発乾固後，塩酸(2+1)100mlを加え加熱溶解する。 (10) 放冷後，メンブランフィルタ(3μ)でろ過しビーカ(200ml)に受ける。 (11) この溶液をあらかじめ調製してあるイオン交換カラムに流速2.0ml/min以下で通す。 	<ol style="list-style-type: none"> (2) ²³²U(10dpm/ml)を一定量加える。

分 析 操 作	備 考
<p>(12) 塩酸(2+1)を30mlずつ4回通しカラムを洗浄する。</p> <p>(13) 塩酸(0.1M)を40ml通し、ウランを溶離し、ピーカ(50ml)に受け蒸発乾固する。</p> <p>(14) 過塩素酸1mlを加え、白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。</p> <p>(15) 硫酸(1+19)10mlを加え加熱溶解する。</p> <p>(16) 冷却後メチルレッド指示薬を1滴滴下する。</p> <p>(17) メチルレッドのピンク色が黄色に変色するまで攪拌しながらアンモニア水(1+1)を滴下する。</p> <p>(18) よく攪拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸(1+19)を滴下する。硫酸(1+19)を過剰に10滴滴下する。</p> <p>(19) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ピーカを水で洗い、洗液も加える。</p> <p>(20) 白金電極の先が電着液につかるようにし、電着装置にセットする。DC1Aを2時間以上通電する。</p> <p>(21) 2滴のアンモニア水を滴下し、さらに1分間通電する。</p> <p>(22) 装置からセルを外し、電着液を捨てる。セルの内側をよく水洗したのち、電着板を取り出す。</p> <p>(23) 電着板を水でよく洗い乾燥後、電熱器で5分間赤熱する。</p> <p>(24) あらかじめ校正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ウランを測定する。測定は15時間以上行う。</p> <p>(25) 天然ウラン線源と同じチャンネル範囲の計数(NS)を読みとり計算する。データの読み出しは、組み込みのプリンタで行う。</p> <p>(26) 次式に従ってウランの濃度を求める。</p>	<p>(18) この操作でpHが約2になる。この溶液が電着液になる。</p> <p>(24) 波高分析器は天然ウランの標準線源で校正し、ウランの測定範囲をきめておく。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。</p>

6. 計 算

$${}^{234+238}\text{U} (\text{pCi}/\text{Sample}) A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22}$$

$$\sigma A = A \sqrt{\frac{S_1 t b^2 + B_1 t^2}{(S_1 t b - B_1 t)^2} + \frac{S_2 t b^2 + B_2 t^2}{(S_2 t b - B_2 t)^2} + \left(\frac{\sigma K}{K}\right)^2}$$

$$Y = \frac{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}}{\frac{f}{100} \cdot K} \cdot 100 (\%)$$

ここで

A ; ${}^{234+238}\text{U}$ 放射能濃度 (pCi/Sample) σA ; ${}^{234+238}\text{U}$ 放射能濃度の誤差 (pCi/Sample)

K ; スパイクした U-232 量 (dpm)

 σK ; スパイクした U-232 量誤差 (dpm)

t ; 試料測定時間 (min)

 t_b ; B.G測定時間 (min) S_1 ; 試料測定における U-234 チャンネル計数値プラス U-238 計数値 (counts) S_2 ; 試料測定における U-232 チャンネル計数値 (counts) B_1 ; B.G測定における U-234 チャンネル計数値プラス U-238 計数値 (counts) B_2 ; B.G測定における U-232 チャンネル計数値 (counts)

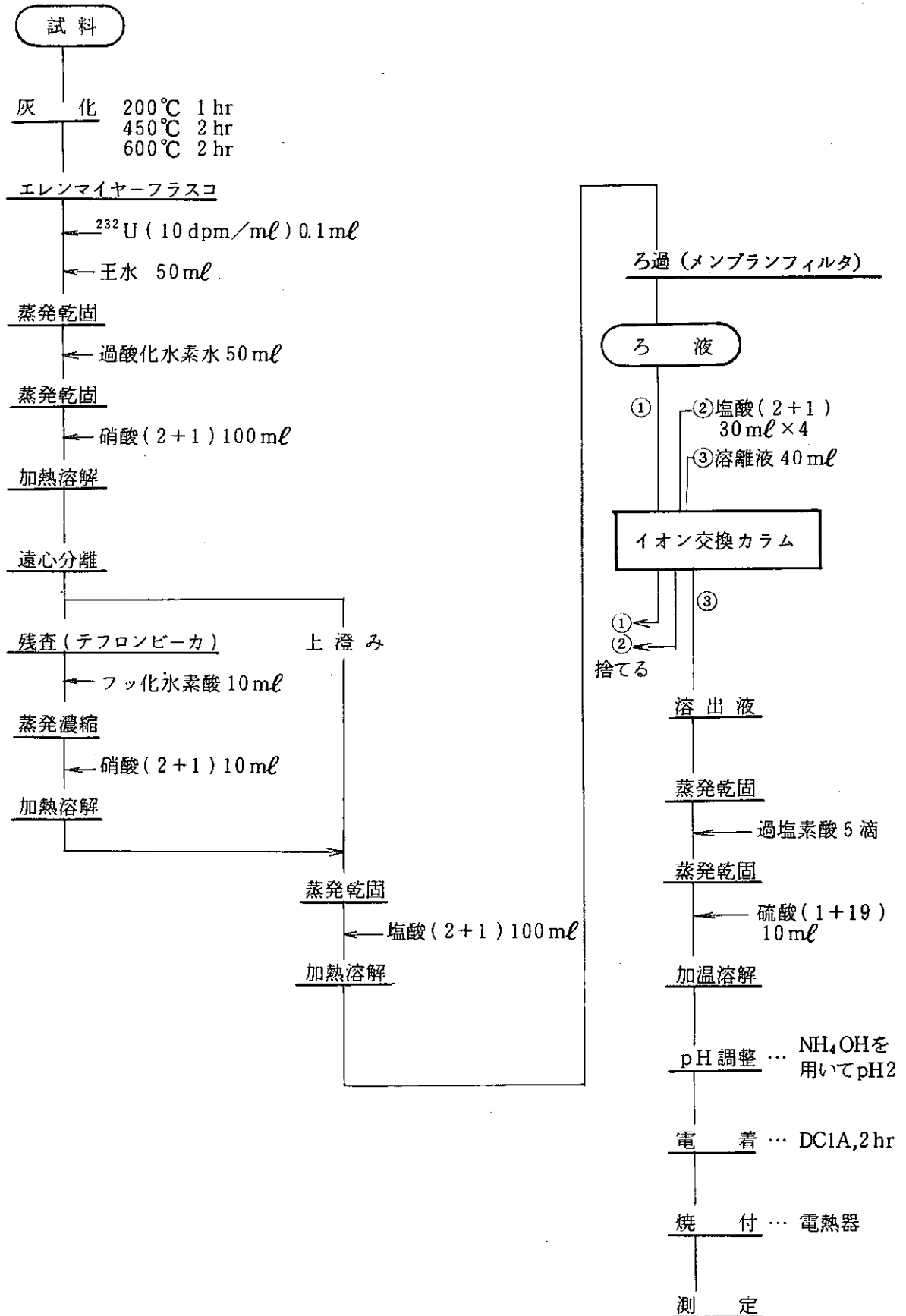
Y ; 回収率 (%)

f ; 計数効率 (%)

7. 文 献

- (1) 尾方 昇 海水中のウランの採取 (1)日本原子力学会誌 10(12) 672-678 (1968)
- (2) S. B. Savvin. Analytical Use of Arsenazo III
 - (I) Talanta 8 673-685 (1961)
 - (II) ibid 11 1-6 (1964)
 - (III) ibid 11 7-19 (1964)
- (3) 阪上正信, 市川倫夫, 微量ウランのケイ光定量, 分析化学 10, 645-651 (1961)
- (4) 赤石 準, 矢部 明, 固体蛍光法によるウランの定量法 JAERI-memo 3622 (1969)
- (5) 後藤秀弘, メチルイソブチルケトン抽出による金属の分析化学と工業, 18(8) 1167-1172 (1965)

8. 工程図



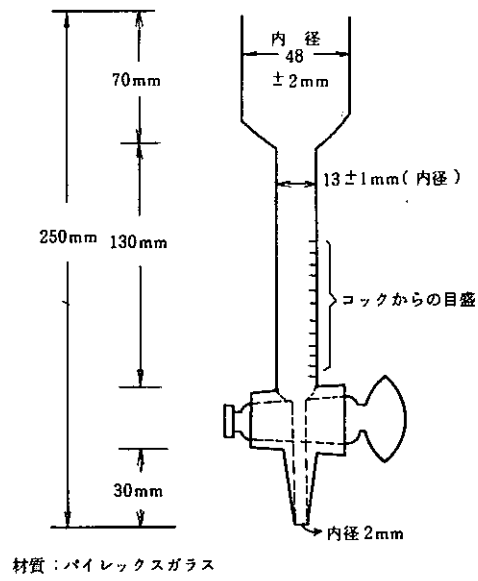


図1 イオン交換カラム

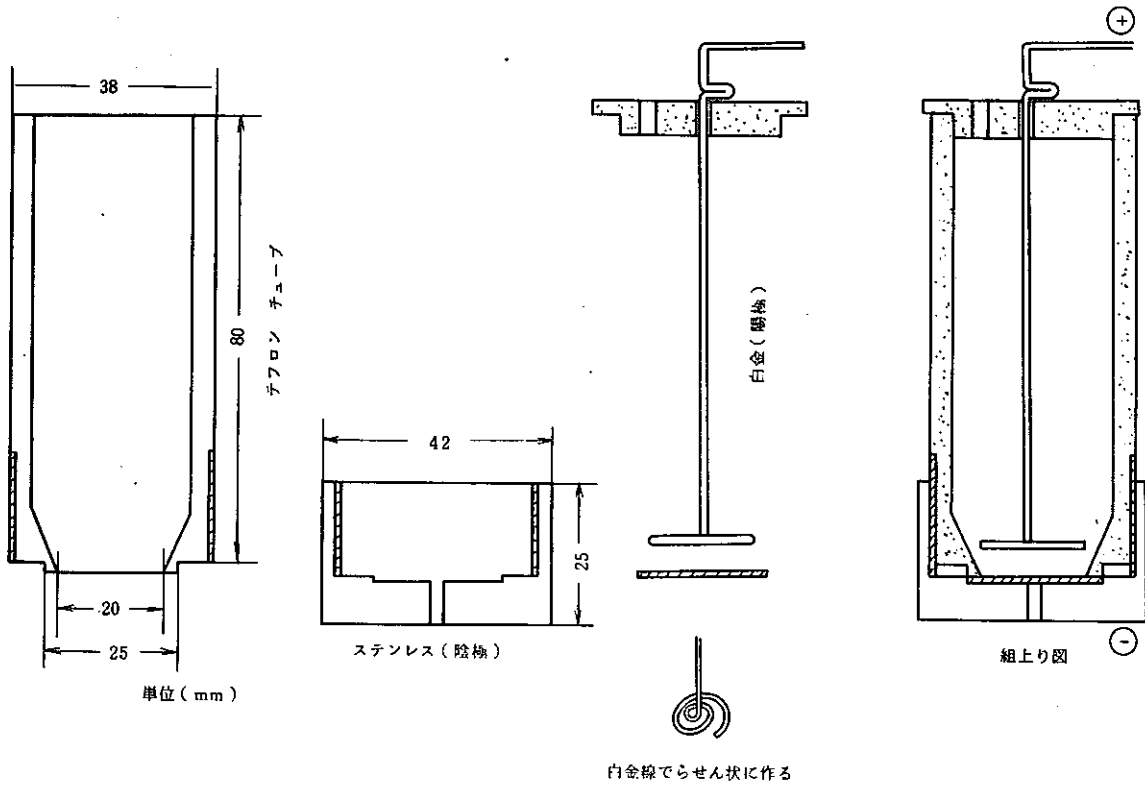


図2 電着セル

表1 ウランの主要同位体の核データ

同位体	半減期(年)	α 線のエネルギー(放出率) (MeV)	比放射能(dpm/ μ g)
^{232}U	72	5.32 (68%) 5.27 (32%)	
^{233}U	1.62×10^5	4.82 (83%) 4.78 (15%)	2.1×10^4
^{234}U	2.47×10^5	4.77 (72%) 4.72 (28%)	1.4×10^4
^{235}U	7.1×10^8	4.58 (8%) 4.40 (57%) 4.37 (18%)	4.8
^{236}U	2.39×10^7	4.49 (76%) 4.44 (24%)	1.4×10^2
^{238}U	4.51×10^9	4.20 (75%) 4.15 (25%)	0.74

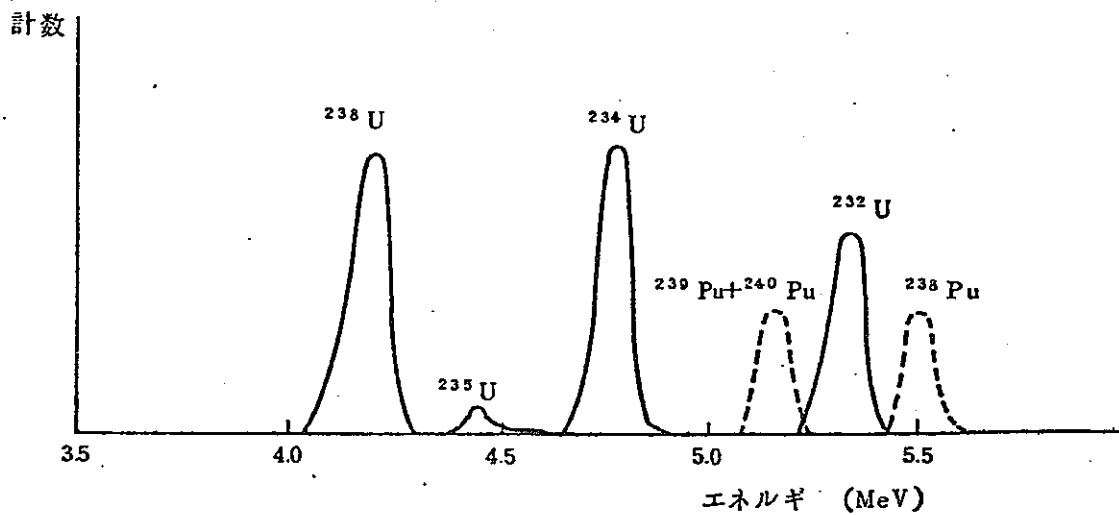


図3 ウラン同位体の α 線スペクトル図の例(天然ウラン+ ^{232}U)