

PNCT 852-84-06
PNCT 852-79-10 (Rev.)

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. -6
[技術情報室]

動力炉・核燃料開発事業団東海事業所標準分析作業法

放出管理編

Manual of Standard Procedures for Sampling and Analysis of
Radioactive Effluents and Gases Discharged into Environment

1984年4月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

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

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

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

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

動力炉・核燃料開発事業団東海事業所標準分析作業法

放 出 管 理 編

Manual of Standard Procedures for Sampling and Analysis of
Radioactive Effluents and Gases Discharged into Environment



岩井 誠*, 坪 憲*, 宇津 重次*
細野 輝雄*, 清水 武彦*, 林 直美*
吉崎 裕一*, 圓尾 好宏*

要

旨

東海事業所から環境へ放出される排水および排気中に含まれる放射性物質等および公害規制物質の分析法を、本事業所標準分析作業法-放出管理編としてマニュアル化した。公害規制物質の分析法はJIS・K-0102に準拠した。

このマニュアルは、本事業所標準分析作業法放出管理編、PNCT 852-79-10（1979年4月）の改訂版（第3版）である。改訂に際し、試料の前処理作業および薬品の安全な取扱い方法に主眼を置いた。さらに分析作業中の一般的な安全に関する注意事項についても充実させた。



Manual of Standard Procedures for Analysis of Radioactive Effluents and Gases Discharged into Environment

M. Iwai, K. Akutsu, S. Utsu

T. Hosono, T. Simizu, N. Hayashi

Y. Yoshizaki, Y. Maruo

Abstract

This manual includes the standard procedures for analysis of radioactive materials and chemical pollutants in liquid and gaseous waste effluent discharged into the environment from the nuclear facilities of Tokai Works of PNC.

The second edition, PNCT852-79-10 was published in 1979. Almost all analytical procedures have been modified and new technique has been used for these five years, so the third edition revised entirely was to be published this time.

The principal consideration was placed on the revision of sample preparation and safety handling of the chemical agents in particular.

目 次

－ 排水放出管理分析法 －

排水中の全 α 放射能測定法（蒸発乾固法）	45・271・58・ALPHA・01（1984）
排水中の全 α 放射能測定法（迅速電着法）	45・271・54・ALPHA・02（1984）
排水中の全 β 放射能測定法	45・271・58・BETA・01（1984）
排水中の γ 線放出核種分析法	45・271・55・GE・01（1984）
排水中の ^{89}Sr ， ^{90}Sr 分析法	45・271・51・SR・01（1984）
排水中の ^{129}I 分析法	45・271・51・I129・01（1984）
排水中のトリチウム分析法	45・271・57・H3・01（1984）
排水中のウラン分析法（陰イオン交換法）	45・271・54・U・02（1984）
排水中のウラン分析法（TBP－トルエン抽出法）	45・271・54・U・01（1984）
排水中のプルトニウム分析法（陰イオン交換法）	45・271・54・Pu・02（1984）
排水中のプルトニウム分析法（TOA－キシレン抽出法）	45・271・54・Pu・01（1984）
排水中のアメリシウム分析法	45・271・54・AM・01（1984）
排水中の ^{234}Th 分析法	45・271・51・TH234・01（1979）
排水中のpH測定法	45・271・24・pH・01（1984）
排水中の懸濁物質（SS）分析法	45・271・11・SS・01（1984）
排水中の化学的酸素消費量（COD）分析法	45・271・14・COD・01（1984）
排水中の生物化学的酸素消費量（BOD）分析法 （ウインクラーアジ化ナトリウム変法）	45・271・14・BOD・01（1984）
排水中の生物化学的酸素消費量（BOD）分析法 （隔膜式ポーラロ電極法）	45・271・24・BOD・02（1984）
排水中の油分（ヘキサン抽出物質）分析法	45・271・11・OIL・01（1984）
排水中のフッ素分析法（イオン電極法）	45・271・24・F・01（1984）
排水中のフッ素分析法（吸光光度法）	45・271・32・F・02（1979）
排水中の導電率測定法	45・271・21・CONDU・01（1984）
排水中の水銀分析法	45・271・38・HG・01（1984）
排水中のヒ素分析法（吸光光度法）	45・271・32・AS・01（1984）
排水中のヒ素分析法（原子吸光フレイム法）	45・271・38・AS・02（1984）
排水中の全クロム分析法	45・271・32・CR・01（1984）
排水中のクロム酸〔Cr（VI）として〕分析法	45・271・32・CR(6)・01（1984）
排水中のシアン分析法（吸光光度法）	45・271・32・CN・01（1984）

排水中のシアン分析法(イオン電極法)	45・271・24・CN・02(1984)
排水中の鉛分析法(原子吸光フレイム法)	45・271・38・Pb・01(1984)
排水中の鉛分析法(原子吸光フレイムレス法)	45・271・38・Pb・02(1984)
排水中のカドミウム分析法(原子吸光フレイム法)	45・271・38・CD・01(1984)
排水中のカドミウム分析法(原子吸光フレイムレス法)	45・271・38・CD・02(1984)
排水中の亜鉛分析法(原子吸光フレイム法)	45・271・38・ZN・01(1984)
排水中の銅分析法(ジエチルジチオカルバミン酸法)	45・271・32・CU・01(1984)
排水中の銅分析法(原子吸光フレイムレス法)	45・271・38・CU・02(1984)
排水中の溶解性マンガン分析法(ホルムアルドキシム法)	45・271・32・MNSOL・01(1984)
排水中の溶解性マンガン分析法(原子吸光 フレイムレス法)	45・271・38・MNSOL・02(1984)
排水中の溶解性鉄分析法(〇-フェナントロリン法)	45・271・32・FESOL・01(1984)
排水中の溶解性鉄分析法(原子吸光フレイムレス法)	45・271・38・FESOL・02(1984)

— 排 気 放 出 管 理 分 析 法 —

排気中のトリチウム分析法	44・261・57・H3・01(1984)
排気中の ⁹⁰ Sr分析法	44・261・51・SR90・01(1984)
排気中の ¹²⁹ I, ¹³¹ I分析法	44・261・55・I・01(1984)
排気中のウラン分析法	44・261・54・U・01(1984)
排気中のプルトニウム分析法	44・261・54・Pu・01(1984)
排気中のPu, U, ⁹⁰ Sr系統分析法	44・261・54・PuUSR01(1984)

— 機 器 分 析 —

α , β 線放射能測定装置	40・271・58・DUAL・01(1984)
α 線サンプルチェンジャー放射能測定装置	40・271・58・ALPHA・01(1984)
β 線サンプルチェンジャー放射能測定装置	40・271・58・BETA・01(1984)
α 線スペクトル自動解析装置	40・271・54・ALPHA・01(1984)
γ 線スペクトル自動解析装置	40・271・55・GE・01(1984)
液体シンチレーション計数装置	40・271・57・LSS・01(1984)
BOD自動分析装置	40・271・24・BOD・02(1979)
SS自動分析装置	40・271・11・SS・02(1979)
分光光度計	40・271・31・SPEC・01(1979)
ダブルビーム分光光度計	40・271・31・SPEC・02(1979)
赤外分光光度計	40・271・36・IR・01(1979)

原子吸光光度計	40・271・32・ATOM・01 (1984)
フレイムレスアトマイザー取扱法	40・271・32・ATOM・02 (1984)

	一 安	全 一	
分析作業の一般安全	40・102・	・	・01 (1979)
分析試料の前処理法	40・102・	・	・02 (1984)
分析に使用する主な酸・アルカリの性質	40・102・	・	・03 (1984)

排水中の全 α 放射能測定法

〔蒸発乾固法〕

1. 要 旨

全 α 放射能測定法は試料からの α 線を ZnS (Ag) 検出器を用いて、エネルギー区分なしに測定し、プルトニウム、ウラン等の校正線源と比較する事によって、試料中の放射能を測定する方法である。

2. 適用範囲および精度

供 試 料 (ml)	測 定 時 間 (分)	検 出 限 界 (2σ) $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$
1 0	6 0	3×10^{-8}
3 0	6 0	1×10^{-8}

3. 試薬および装置

- 1) 濃硝酸
- 2) 赤外線ランプ乾燥器
- 3) ガスバーナー
- 4) ZnS (Ag) シンチレーション放射能測定装置
- 5) 導電率計
- 6) 試料皿 (ドライウェルコーティング)

4. 安 全

- 1) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 2) 汚染の恐れのある作業については、ゴム手袋を着用し慎重に行なうこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) あらかじめよく攪拌した試料 10 ml を正確に試料皿 (50 mm ϕ ステンレス製) に分取し硝酸 1 滴を加える。 2) 赤外線乾燥下で乾燥する。	1) 再処理排水の場合、分取前に吸収補正のため導電率を測定する。測定は導電率測定法を参照のこと。 試料皿は試料が一樣になるように、あ

操 作	備 考
3) 乾燥後、試料皿をガスバーナー上で焼付ける。	あらかじめ試料皿を焼付けしドライウェル (1: 19) コーティングを行なっておく。
4) 焼付けの終わった試料はデシケータ中で放冷する。	
5) ZnS (Ag) シンチレーション放射能測定装置により測定する。	5) 測定は装置の「取扱い説明書」に従う。

6. 計 算

$$\text{全}\alpha = \left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \times f \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{E} \times 10^{-6} \text{ (}\mu\text{Ci/cm}^3\text{)}$$

ここで

Ns : 試料の全計数値 (counts)

ts : 試料の計数時間 (min)

Nb : 自然計数値 (counts)

tb : 自然計数の計測時間 (min)

W : 試料量 (cm³)

E : 計数効率 (%)

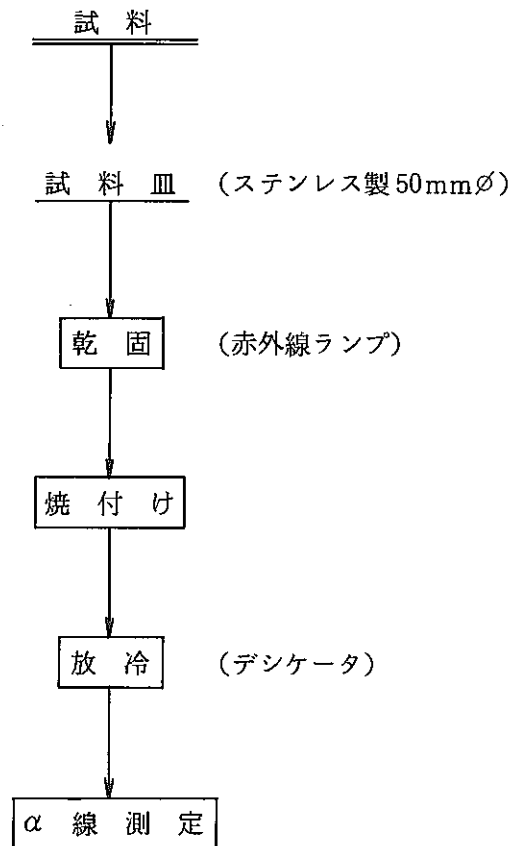
f : 吸収補正係数 (排水中に含まれる塩が硝酸ナトリウムの場合に適用する。)

7. 解説と文献

この方法による α 放射性能は必ずしも全 α 核種濃度を与えるとは言えないが、蒸発残渣の少ない試料に対しては有効である。また主な核種であるプルトニウム、ウランなどは加熱により揮発しないので残渣中の有機物等揮発性物質や塩類はバーナーで赤熱して燃焼または揮発させたのち測定する。

図1に硝酸ナトリウムの α 線吸収曲線、図2に硝酸ナトリウムの導電率のグラフを示す。

8. 工程図



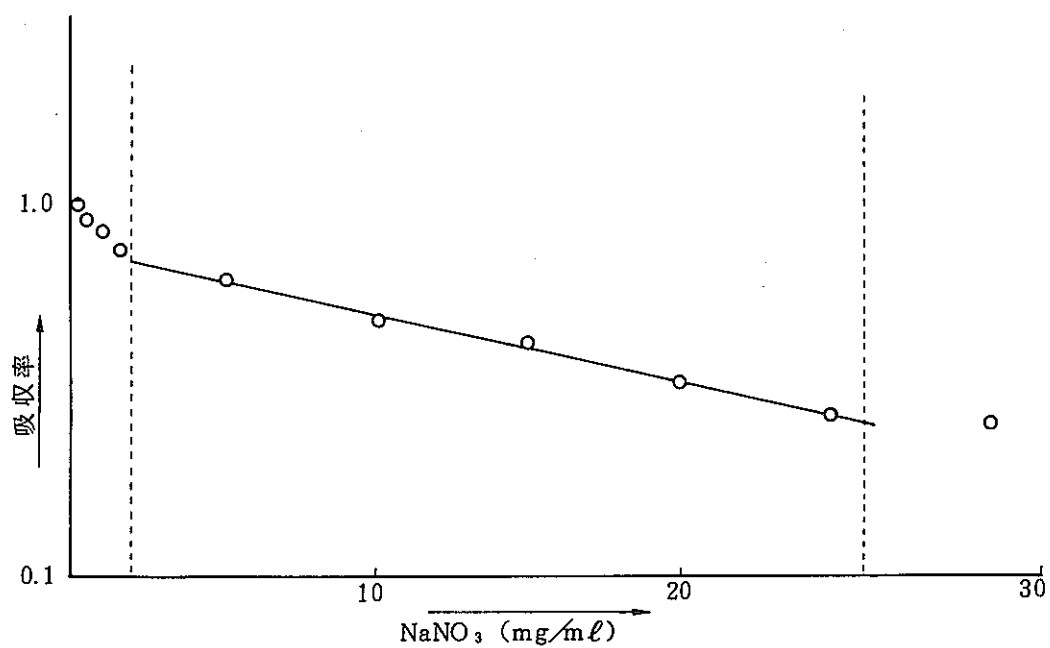
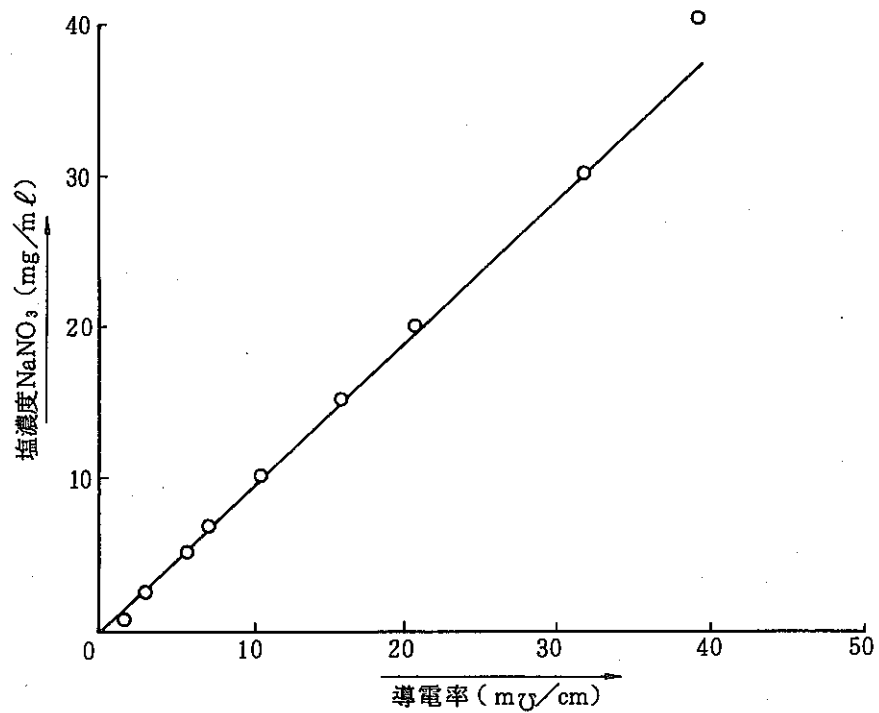
図1 硝酸ナトリウムの α 線吸収曲線

図2 硝酸ナトリウムの導電率

排水中の全 α 放射能測定法

〔迅速電着法〕

1. 要 旨

試料を電着セルに一定量分取し電解質溶液を加えて、ステンレス板上に電着する。これをシリコン半導体検出器を接続した α 線波高分析装置で、測定して定量する。

2. 適用範囲および精度

本法は全 α 放射能濃度が、 $1 \times 10^{-8} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ 以上で、妨害物質を含まない試料に適用する。この場合の計測時間は5000秒、信頼度99.73%である。

3. 試薬および装置

- 1) ^{236}Pu 標準溶液； $10 \text{ dpm}/\text{cm}^3$ 程度のものを用いる。
- 2) 濃 硝 酸
- 3) アンモニア水
- 4) 電解質溶液：ギ酸アンモニウム 283.8g，硝酸ナトリウム 25.5g を温湯で溶解し，硝酸で pH2 に調整後，水で 1 ℓ にする。
- 5) カートリッジ式電着セル；図 1
- 6) 電着セルプロテクターと白金電極；図 2
- 7) α 線波高分析装置

4. 安 全

- 1) 酸類，アルカリ類の皮ふ，眼への飛散および濃厚ガスの吸入などのないように注意する。
- 2) 必要に応じて，保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れがある作業については，ゴム手袋を着用して慎重に行なう事。
- 4) 電着装置を通電運転中は，みだりに電極部分等に触れてはならない。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料をよく攪拌しながら正確に100 mlをビーカーに分取し硝酸1 mlを加え静かに加温して、浮遊物質を溶解する。	1) 浮遊物を含まない試料は、この操作をはぶいてもよい。
2) 浮遊物質が溶解したらビーカーを室温に放冷し、水で正確に100 mlとする。	
3) 電着板をセットした電着セルに試料を20 ml 正確に分取する。	
4) 電解質溶液を10 ml 加える。	4) この時、pHは2.0～2.3になる。
5) 既知量の ²³⁶ Pu標準溶液を加える。	5) 電着率を補正するために添加する。5 dpm程度でよい。
6) 電着装置の水槽内に電着セルをセットする。	6) 冷却水の温度は、あらかじめ30～35℃に調整しておく。
7) DC 6.3 Aで、90分間通電する。	7) 電解中は沸騰がおこらない様に冷却水の温度を38℃以下に恒温装置でコントロールする。
8) 電着が完了したら、アンモニア水を2 ml 加えて、引き続き1分間通電する。	
9) 電着装置から電着セルをはずし、電解液を捨てて、セル内を水で十分洗浄する。	9) この操作は手早く行なう。
10) 電着板を取りはずして蒸留水でよく洗浄した後、ドライヤーで乾燥して電気ヒーターの上で10分間加熱焼付けを行なう。	10) 電着面に指等が触れない様、十分注意して行なう。
11) 電着試料は、シリコン半導体検出器で測定する。	11) α線スペクトル自動解析装置の取扱い説明書に従う。

6. 計 算

$$\text{全}\alpha\text{放射能 } (\mu\text{Ci}/\text{cm}^3) A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}} \times K \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{W} \times 10^{-6}$$

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

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

A : 全 α 放射能濃度 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$) σ_A : 全 α 放射能濃度誤差 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)

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 : 試料測定における全 α 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 測定における全 α 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 (%)

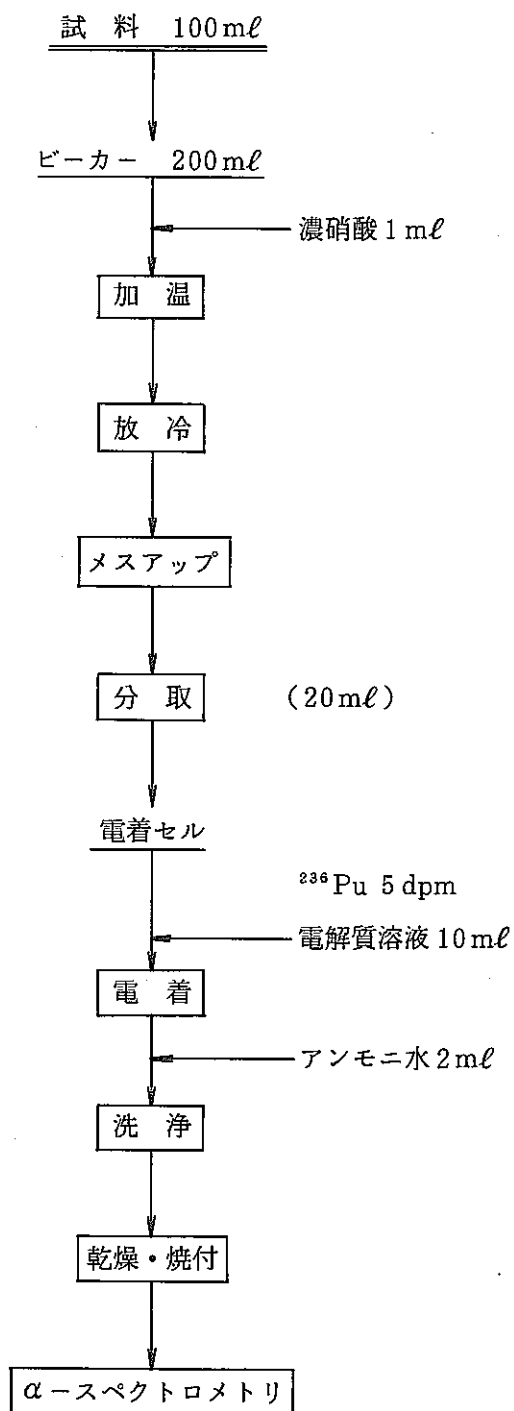
f : 計数効率 (%)

W : 試料量 (cm^3)

7. 解説および文献

1. A. Ramaswami. et al. Radimica Octa 19,(1) 46-47 (1973).
2. M Y. Donnan & E.K. Dukes, Analytical chemistry 36, 392-394 (1964).
3. D. Tomlin & G. W. Barnett. Health Physics 11, 783 (1965).
4. F.L. Moore & G. W. Smith. Nucleonics 13 (4) 66 (1955)
5. F.J. Sandall & A. Morgan. AERE-R 4391 (1964).
6. USAEC Report HASL-300 (1972) E-U-02-01, 03
7. 片岡芳一, 井上武一郎, 保健物理, 4, 38-41 (1969)
8. 無機化学全書 XV 11-2, プルトニウム, 中井敏夫, 斎藤信房, 石森富太郎, 編, 丸善 (1967) PP 46

8. 工程図



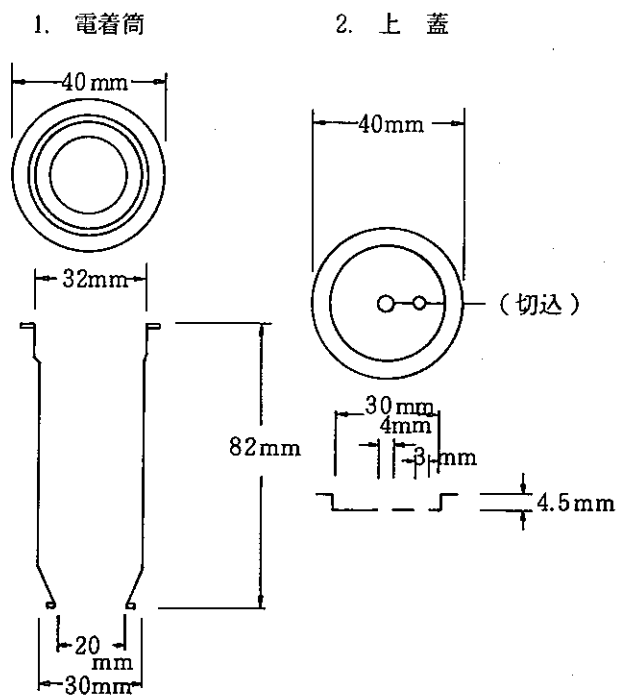


図1 電着セル

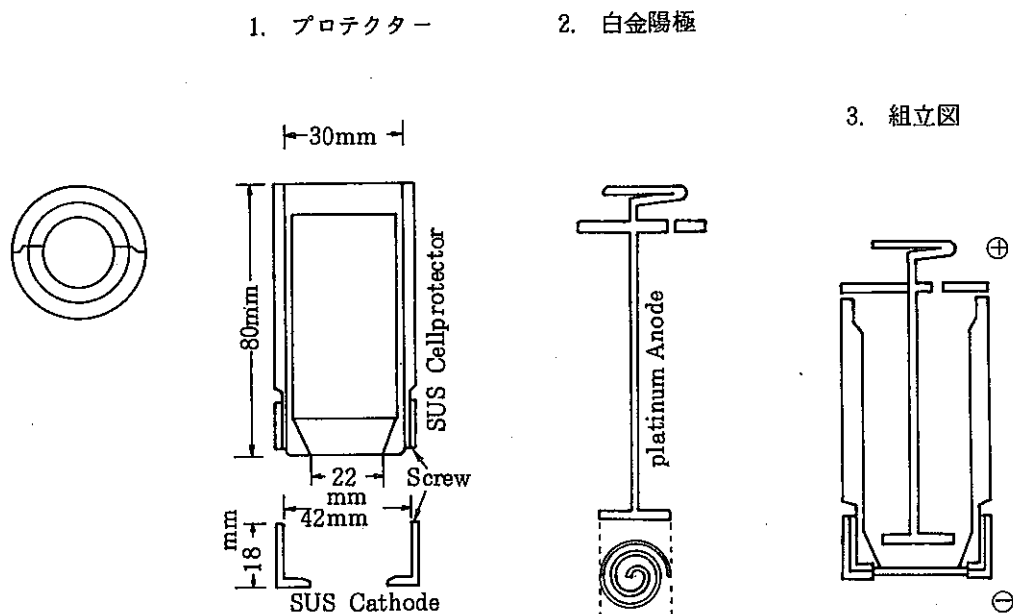


図2 電着セルプロテクターと白金電極

排水中の全 β 放射能測定法

1. 要 旨

全 β 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、校正線源の放射能との比較により、試料中の放射能を測定する方法である。

試料適量を分取し、蒸発乾固後有機物分解を行なう。希硝酸で溶解し、ステンレス製試料皿に移し、赤外線ランプで乾燥する。GM計数装置により β 線を測定する。

2. 適用範囲および精度

供 試 料 (ml)	測 定 時 間 (分)	検 出 限 界 (2 σ) $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$
10	20	6×10^{-7}
100	20	6×10^{-8}
1000	40	5×10^{-9}

3. 試薬および装置

- 1) 濃硝酸 (1 + 13)
- 2) 過塩素酸
- 3) 赤外線ランプ乾燥器
- 4) GM 管式放射能測定装置
- 5) 試料皿 (ドライウェルコーティング)

4. 安 全

- 1) 酸類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
イ 再処理海洋放出排水の場合 1) よく振りまぜて均一にした試料 10 ml を正確に分取する。	

操 作	備 考
2) 試料皿 (50mmφステンレス製) に静かに注ぐ。 3) 赤外線ランプ乾燥器で完全に乾燥する。 4) デシケータ内で放冷し、測定試料とする。 5) GM 管式放射能測定装置で測定する。 ロ. その他の施設および一般排水の場合 1) よく振りまぜて均一にした試料 100 mℓ を正確にビーカーにとり、濃硝酸 10 mℓ を加え、蒸発乾固する。 2) 残留有機物が多い試料は放冷後再度濃硝酸 10 mℓ を加え蒸発乾固する。 3) 放冷後必要に応じて濃硝酸 10 mℓ を加え再溶解したのち過塩素酸を数滴 (0.5 mℓ 以下) 加え、ビーカーに時計皿をして加熱する。 4) 過塩素酸白煙が生じたら直ちに時計皿をはずして蒸発乾固する。 5) 有機物が残っている場合は、3), 4) の操作を繰り返し行って有機物を完全に分解する。 6) ビーカーを 1M 硝酸で洗い測定皿に少量ずつ移し赤外線ランプ下で完全に乾燥する。 7) デシケータ内で放冷し、測定試料とする。	5) 測定は装置の「取扱い説明書」に従う。 1)～5) の操作は保護メガネ等を着用すること。またフードの開口面は 10cm とすること。 2) 洗濯排水等特に有機物の多い試料については、この操作を 2 回以上行って大部分の有機物を分解すること。 3) 3), 4), 5) の操作は、硝酸による有機物分解で処理できなかった試料について行う。

6. 計 算

$$\text{全 } \beta = \left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{E} \times 10^{-6} (\mu\text{Ci}/\text{cm}^3)$$

ここで

Ns : 試料の全計数値 (counts)

ts : 試料の計数時間 (min)

Nb : 自然計数値 (courts)

tb : 自然計数の計測時間 (min)

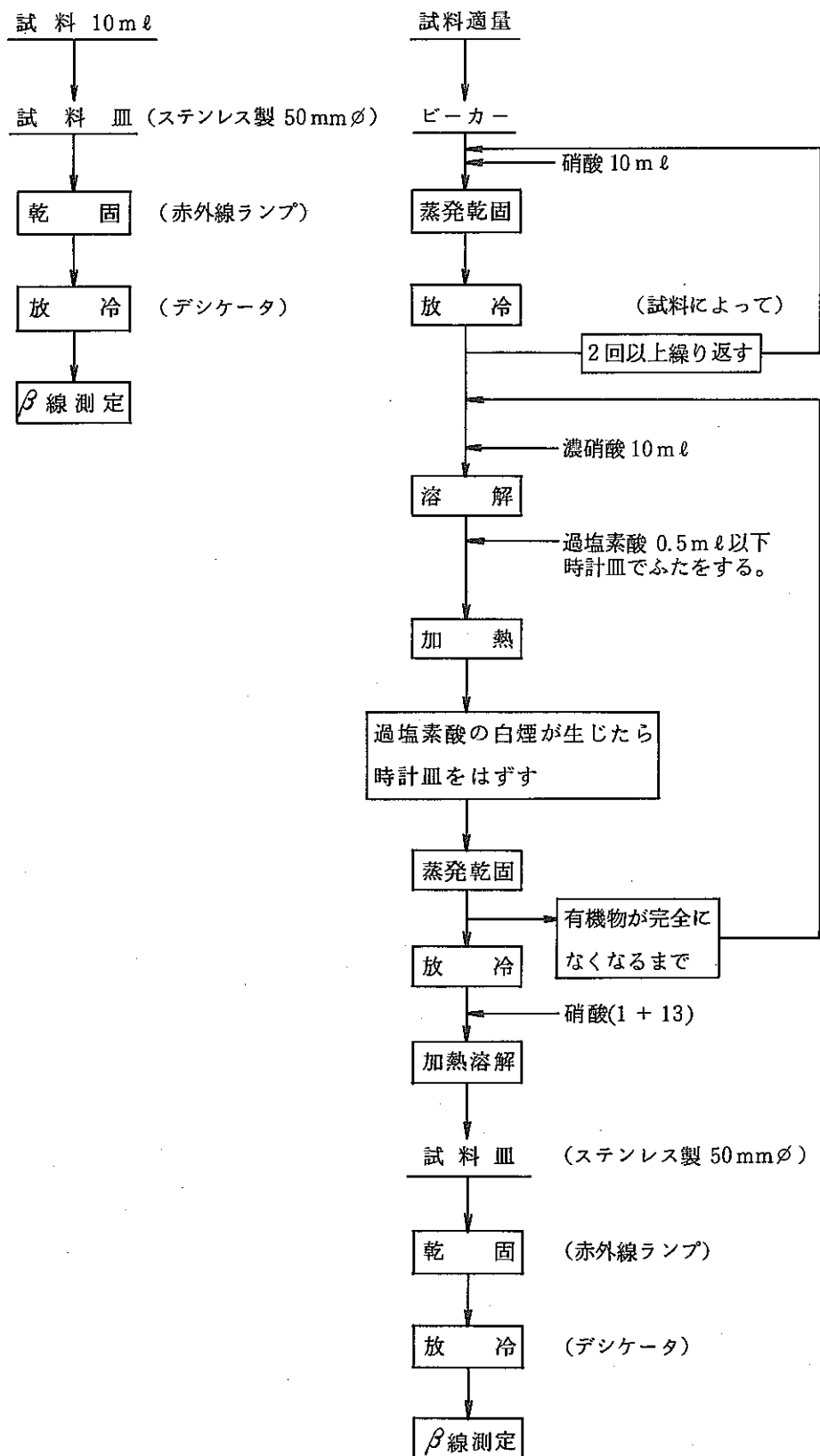
W : 試料量 (cm³)

E : 計数効率 (%)

7. 工程図

再処理排水

一般排水



排水中の γ 線放出核種分析法 〔Ge(Li)検出器による γ 線スペクトロメトリー〕

1. 要 旨

本法は排水試料中の γ 線放出核種をGe(Li)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。

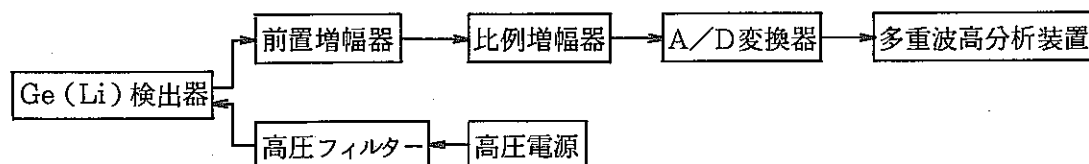
2. 適用範囲および精度

本法は2000 cm³ マリネリ容器および50 cm³ プラスチック容器を使って測定した排水試料中に含まれる⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb, ¹⁰³Ru, ¹⁰⁶Ru-¹⁰⁶Rh, ¹³¹I, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ¹⁴¹Ce, ¹⁴⁴Ce-¹⁴⁴Pr, ¹²⁵Sbおよび⁶⁰Coの核種分析に適用し、この精度は5000秒測定で信頼度は、99.73%である。

核 種	検出限界値 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)		核 種	検出限界値 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)	
	2000 cm ³ マリネリ容器	50 cm ³ プラスチック容器		2000 cm ³ マリネリ容器	50 cm ³ プラスチック容器
⁹⁵ Zr	7×10^{-8}	6×10^{-7}	¹³⁷ Cs	5×10^{-8}	4×10^{-7}
⁹⁵ Np	5×10^{-8}	4×10^{-7}	¹⁴¹ Ce	6×10^{-8}	2×10^{-7}
¹⁰³ Ru	3×10^{-8}	3×10^{-7}	¹⁴⁴ Ce - ¹⁴⁴ Pr	6×10^{-7}	8×10^{-7}
¹⁰⁶ Ru - ¹⁰⁶ Rh	9×10^{-7}	6×10^{-6}	⁶⁰ Co	3×10^{-8}	5×10^{-7}
¹³¹ I	5×10^{-8}	2×10^{-7}	¹²⁵ Sb	1.5×10^{-7}	7×10^{-7}
¹³⁴ Cs	3×10^{-8}	3×10^{-7}			

¹⁰⁶Ru - ¹⁰⁶Rh, ¹⁴⁴Ce - ¹⁴⁴Pr の検出限界値は¹⁰⁶Rh, ¹⁴⁴Ce を測定しその2倍の値を検出限界値とした。

3. 装 置



Ge(Li) 検出器

型 式: CANBERRA 7229

検出器寸法: 44.5mm ϕ × 38 mmL (59.1 cc)

H V : +3000 V

分 解 能: 2.1 keV (at 1332 keV で)

相 対 効 率: 11 %

4. 安 全

- 1) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に作業を行うこと。
- 2) 電源電圧のコード接続には十分注意する。
- 3) 液体チッ素の取り扱いには皮手袋を着用し換気、凍傷に注意する。

5. 分析操作

5.1 マリネリ法

操 作	備 考
1. 試料調製 1) 排水試料を十分攪拌しながら正確に 2000ml をマリネリ容器にとる。 2) 濃硝酸 10 ml を入れる。 3) マリネリ容器にフタをしてビニール袋に入れ密封する。 4) マリネリ容器を Ge (Li) 検出器にセットする。 2. MCA (S-80) の設定 (ADC #1 の設定) 1) FUNCTION スイッチを STATUS の位置にして SELECT を押す。つづいて数字キー 1 を押す。画面は右記の様に表示される。 2) YES を押す。画面は右記の様に表示される。	1) 飛散しないように注意する。 2) 懸濁物質の少ない排水には濃硝酸を入れなくてもよい。 MCA の初期設定は γ 線スペクトル自動解析装置 5.2 を参照する。 1) *CRT = (01-16) [4K] OF [16K] TIME = 13:17 DATE = 24 MAY 84 ACQ DEVICES #1 PHA+#2 PHA+#3 PHA+#4 PHA+ I/O DEVICES #1 TTY#2 TML #9 GRA X = OK ? 上記の画面になっていることを確認する。 2) TIME(L) = 0 13:17 24 MAY 84 PSET(L) = 1000 UNIT #1 DT = 0 % TASK #

操 作	備 考
(測定時間の設定) 3) FUNCTION スイッチを PRESET の位置にして SELECT を押す。画面は右記の様に表示される。 4) NO を押すと点滅している* (アスタリスク) が LIVE の位置に移動し、画面は右記の様に表示される。 5) 数字キーで 5 0 0 0 STORE キーを押す、YES を 2 回押す。画面は右記の様に表示される。 3. 測 定 1) COLLECT を押す画面は右記の様に表示される。 2) YES を押す。 3) 測定終了 4. データ解析 1) 解析画面に REMOTE を表示させる。 2) FUNCTION スイッチを ADC の位置にして SELECT を押す。画面は右記の様に表示される。 3) NO を押して点滅している* を MODE の位置に移動し YES を 3 回押すと REMOTE ? と表示される。	3) *ADC #1 LIVE TRUE = 1000 NO COMP PRESET X = OK ? 4) ADC #1 *LIVE TRUE LIVE TIME X = NEXT ? 5) TIME (L) = 0 13:17 1APR 84 PSET (L) = 5000 UNIT #1 DT = 0 % 1) *ADC #1 START ? 2) ADC 1 モジュールの ACTIVE ランプおよび STORAGE ランプが点灯する。 3) ADC 1 モジュールの ACTIVE ランプおよび STORAGE ランプは消える。 1) もし他の ADC に REMOTE が表示されている場合は、γ 線スペクトル自動解析装置 5.2 MCA 取扱方法の REMOTE の設定・解除を参照する。 2) *ADC #1 1 INPUT MODE PHA+ MEMORY = (01-16) (4 K) GAIN = 4K OFFSET = 0 X = OK ?

操 作	備 考
4) YES を押す。画面は右記の様に TASK#R と表示される。 5) フロッピーディスクをフロッピーディスク (DY1) の中に入れる。 6) ・ (ポイント) の後に <u>DIR</u> <u>□</u> <u>DY1:</u> とタイプし RETURN ↵ を押す。 7) ・ の後に <u>ASS</u> <u>□</u> <u>DY1</u> <u>□</u> <u>SPO</u> とタイプし RETURN ↵ を押す。 8) ・ の後に <u>LOAD</u> <u>□</u> <u>DY1:</u> とタイプし RETURN を押す。 9) ・ 後に <u>RUN</u> <u>□</u> <u>ANALYZ</u> とタイプし RETURN ↵ を押す。プリントアウト後, ____ についてタイプする。 ・ <u>RUN ANALYZ</u> ↵ ANALYZ -- Version 2.07 PNC TOKAI Batch file [Name, 0=NONE] (0): ____ ↵ 10) <u>ANL ></u> とプリントアウトされデータをフロッピーディスクに転送する。	4) TIME(L)= 5000 13:17 1 APR 84 PSET(L)= 5000 UNIT #1 DT = 0 % TASK#R 画面に TASK#R が表示されているのを確認する。 5) 新しいフロッピーディスクを使用する場合 7 線スペクトル自動解析装置 5.3.3 排水試料データの解析手順のフロッピーディスクのフォーマット方法を参照する。 6) 現在フロッピーディスク内にどの位ブロック数が使用されているのか確認する。 そのまま

操 作	備 考
11) ANL > <u>TR</u> ↓ TRANSFER A SPECTRUM FROM MCA TO MASS STORAGE ① SPECTRUM FILE NUMBER : <u>1</u> ↓ ② SAMPLE DESCRIPTION : <u>SAMPLE NO. 1</u> ↓ ③ USER IDENTIFICATION : <u>SAMPLE</u> ↓ ④ DIMENSIONAL UNITS OF SAMPLE : <u>ML</u> ↓ ⑤ SIZE OF SAMPLE IN ML : <u>2000</u> ↓ ⑥ UNITS CONVERSION FACTOR (1.0) : <u> </u> ↓ ⑦ MCA UNIT NUMBER (1) : <u> </u> ↓ ⑧ ADC UNIT NUMBER (1.0) : <u> </u> ↓ ⑨ MCA MEMORY REGION (FULL) : <u> </u> ↓ ⑩ NUMBER OF CHANNELS IN REGION (4096) : <u> </u> ↓ ⑪ DETECTOR NUMBER (1) : <u> </u> ↓ ⑫ GEOMETRY NUMBER (1) : <u>3</u> ↓ ⑬ DATE SPECTRUM COLLECTED : <u>24 - MAY - 84</u> ↓ ⑭ TIME COLLECT STARTED : <u>13 : 30</u> ↓ ⑮ DECAY TIME : <u>0</u> ↓ DATA TRANSFER COMPLETE ①～⑮まで入力し、しばらくすると上記の様にプリ ントアウトしてくる。つづいてANL >とプリントア ウトされる。 12) ANL > <u>SI</u> ↓ ① ERROR QUOTATION (1.00) SIGMA : <u>3</u> ↓ 13) ANL > <u>SE</u> ↓ ① ENTER ANALYSIS LIBRARY NUMRER : <u>0</u> ↓ 14) ANL > <u>CH</u> ↓	11) データの転送 ① 1～9999までのファイル ナンバー ② サンプル名 ③ サンプル名 ④ 4文字以内で単位 ⑤ サンプルの容量 ⑥ そのまま ⑦ “ ⑧ ADC ナンバー ⑨ そのまま ⑩ 検出器No.1～3はそのまま No.4は2048をタイプ ⑪ 検出器ナンバー ⑫ サンプル容量に相当するジ オメトリ－ナンバー ⑬ 測定日を年・月・日 dd - mmm - yy ⑭ 測定時刻, 時 : 分 hh : mm ⑮ 0をタイプ 12) 誤差範囲の決定 ① シグマ値 13) ライブラリーの決定 ① ライブラリー値 14) ピークエネルギーのチェック

操 作	備 考
15) ANL > MD ① MCA UNIT NUMBER (1): <u>0</u> ↓ ② SPECTRUM FILE NUMBER: <u>1</u> ↓ ③ NUMBER OF CHANNELS IN REGION (4096): <u> </u> ↓	15) 核種の定性・定量 ① 0をタイプすると転送したデータの解析それ以外の数字は画面上の解析 ここでは転送したデータの解析操作 ② 転送した時のファイルナンバー ③ 検出器No.1～3はそのまま No.4は2048をタイプ

プ リ ン ト ア ウ ト 結 果

```
*****
*
*      G A M M A   S P E C T R U M   A N A L Y S I S
*
*****
```

CANBERRA SPECTRAN-F V2.07 SOFTWARE

PNC TOKAI

25-MAY-84 08:24:27

A N A L Y S I S P A R A M E T E R S

MCA UNIT NUMBER: 1 / ADC UNIT NUMBER: 1.0
DETECTOR NUMBER: 1 / GEOMETRY NUMBER: 3
SPECTRUM SIZE: 4096 CHANNELS
ORDER OF SMOOTHING FUNCTION: 5
NUMBER OF BACKGROUND CHANNELS: 4 ON EACH SIDE OF PEAK
PEAK CONFIDENCE FACTOR: 90.0%
IDENTIFICATION ENERGY WINDOW: +- 1.00 KEV
ERROR QUOTATION: 3.00 SIGMA UNCERTAINTY

MEASURED ENERGY DIFFERENCES LISTED
MULTIPEL ANALYSIS PERFORMED

ANALYSIS OF SPECTRUM SAVED IN DISK FILE: SD0001

ANALYZED BY: SAMPLE

SAMPLE DESCRIPTION: SAMPLE N01
GEOMETRY DESCRIPTION: MARINERI
SAMPLE SIZE: 2.0000E+03 ML / CONVERSION FACTOR: 1.0000E+00
STANDARD SIZE: 2.0000E+03 ML
ANALYSIS LIBRARY FILE: ANL000

COLLECT STARTED ON 24-MAY-84 AT 13:30:00

COLLECT LIVE TIME: 3000. SECONDS
REAL TIME: 3022. SECONDS
DEAD TIME: 0.73 %

DECAYED TO 0. DAYS, 0.0000 HOURS BEFORE THE START OF COLLECT

ENERGY CALIBRATION PERFORMED 24-MAY-84
EFFICIENCY CALIBRATION PERFORMED 26-APR-84

PNC TOKAI

25-MAY-84 08:24:27

P E A K A N A L Y S I S

PK	CENTROID CHANNEL	ENERGY KEV	FWHM KEV	BACKGND COUNTS	NET AREA COUNTS	ERROR %	NUCLIDES
1	160.45	80.06	1.8	21250.	1857.	38.8	I-131, BA-133, XE-133
2	268.57	133.59	2.0	19589.	21559.	3.8	CE-144
3	1334.76	661.63	2.5	4634.	40941.	1.7	CS-137
4	1684.24	834.77	2.7	3253.	20464.	2.6	GA-72, KR-88, MN-54
5	2366.91	1173.06	3.2	1573.	18650.	2.5	CO-60
6	2688.30	1332.35	3.4	591.	16885.	2.5	CO-60

ERROR QUOTATION AT 3.00 SIGMA
PEAK CONFIDENCE LEVEL AT 90.0%

PNC TOKAI

25-MAY-84

08:24:27

SAMPLE: SAMPLE NO1

DATA COLLECTED ON 24-MAY-84 AT 13:30:00

DECAYED TO 0. DAYS; 0.0000 HOURS BEFORE THE START OF COLLECT.

R A D I O N U C L I D E A N A L Y S I S R E P O R T

NUCLIDE	ACTIVITY CONCENTRATION IN $\mu\text{Ci/ML}$				ENERGY COMPARISON (KEV)	
	MEASURED	ERROR	DECAY CORRECTED	ERROR	EXPECT	DIFF
CE-144	6.92E-05	+2.09E-05	6.92E-05	+2.09E-05	133.53	0.06
CE-141	LLD<3.04E-07		LLD<3.04E-07		145.50	
I-131	LLD<2.69E-07		LLD<2.69E-07		364.46	
SB-125	LLD<8.49E-07		LLD<8.49E-07		427.86	
RU-103	LLD<3.01E-07		LLD<3.01E-07		497.08	
CS-134	LLD<3.08E-07		LLD<3.08E-07		604.74	
RU-106	LLD<3.21E-06		LLD<3.21E-06		622.10	
AG-110	LLD<8.83E-07		LLD<8.83E-07		657.74	
CS-137	7.29E-05	+1.39E-05	7.29E-05	+1.39E-05	661.64	-0.01
ZR-95	LLD<5.00E-07		LLD<5.00E-07		756.72	
NB-95	LLD<2.81E-07		LLD<2.81E-07		765.79	
AG110M	LLD<4.63E-07		LLD<4.63E-07		884.67	
CO-60	5.04E-05	+1.39E-05	5.04E-05	+1.39E-05	1332.46	-0.11
K-40	LLD<8.07E-07		LLD<8.07E-07		1460.75	
TOTAL	1.92E-04	+2.87E-05	1.92E-04	+2.87E-05		

STANDARD DEVIATION = 0.09

ERROR QUOTATION AT 3.00 SIGMA
LLD CONFIDENCE LEVEL AT 90.0%

操 作	備 考
16) 解析終了	16) 測定済試料は返却用ポリビンに移す。ただし、濃硝酸を入れた試料は別の返却用ポリビンに入れる。

5.2 寒 天 法

操 作	備 考
1. 試料調製 1) 排水試料を十分攪拌しながら正確にビーカーに 50 ml とる。 2) 0.5 g の寒天粉末を加える。 3) 寒天粉末が溶解するまでガラス棒で攪拌しながらヒーターで加熱する。 4) 試料をスチロール製容器に移しアイスバスを用いて急冷しゲル状にする。 5) 容器にフタをしてビニール袋に入れる。 6) 容器を Ge (Li) 検出器にセット 2. MCA (S-80) の設定	1) 飛散しないように注意する。 2. MCA の設定, 測定時間の設定・測定およびデータ解析は 5.1 のマリネリ法を参照する。

6. 計 算

光電ピーク法による核種定量

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 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ 又は $\mu\text{Ci}/\text{サンプル}$) は次式によって求める。

$$C = \frac{NP}{3.7 \times 10^4 \cdot \epsilon_{\text{peak}} \cdot \eta \cdot M} \quad (1)$$

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

η : 着目したガンマ線の放出割合

M : 試料の体積 (cm^3 又は 試料)

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、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。

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

ここで、

N_i : iチャンネルの計数値

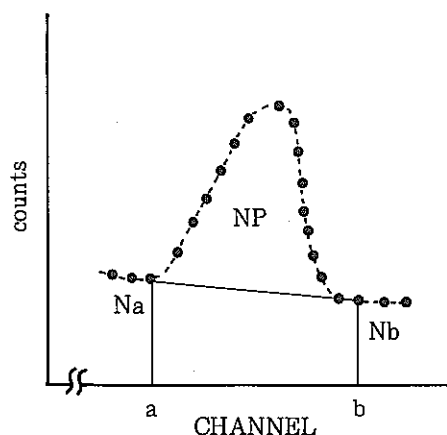
a : 低エネルギー側のピーク境界チャンネル

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)

N_a : aチャンネルの計数値

N_b : bチャンネルの計数値



3) NP の標準偏差 σ_{NP} は次のように表わされる。

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

従って核種濃度 C の標準偏差 σ_C は、

$$\sigma_C = \frac{\sigma_{NP}}{3.7 \times 10^4 \cdot \varepsilon_{peak} \cdot \eta \cdot M} \quad (4)$$

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、

$$C = \frac{NP - NP_{B.G.}}{3.7 \times 10^4 \cdot \varepsilon_{peak} \cdot \eta \cdot M} \quad (5)$$

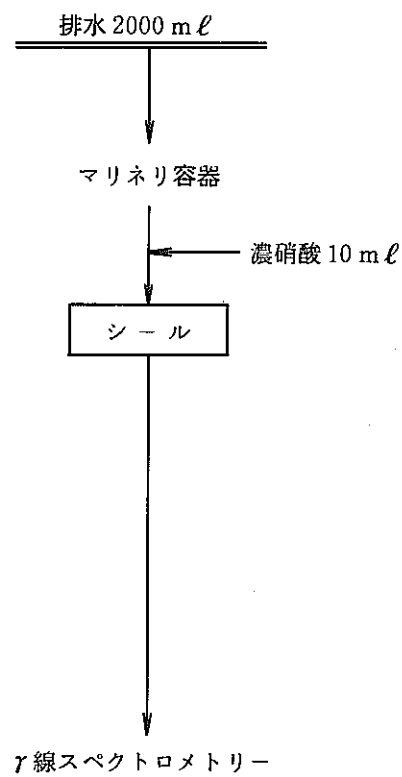
その標準偏差 σ_C は、

$$\sigma_C = \frac{1}{3.7 \times 10^4 \cdot \varepsilon_{peak} \cdot \eta \cdot M} \cdot \sqrt{\sigma_{NP}^2 + \sigma_{NP(B.G.)}^2} \quad (6)$$

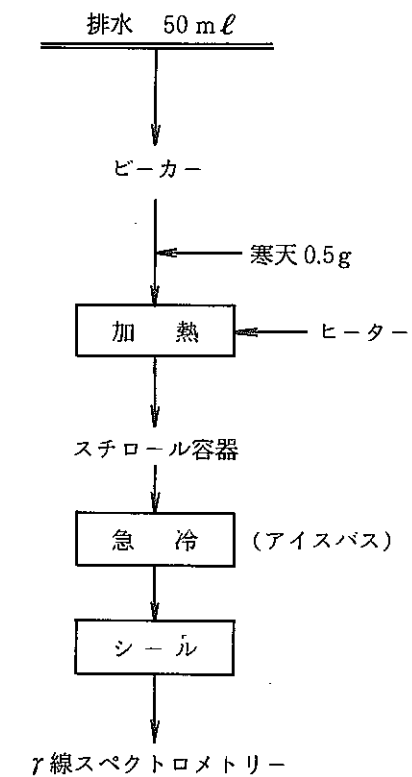
ここで $\sigma_{NP(B.G.)}$ はバックグランドスペクトルにおける σ_{NP} に対応するものとする。

7. 工程図

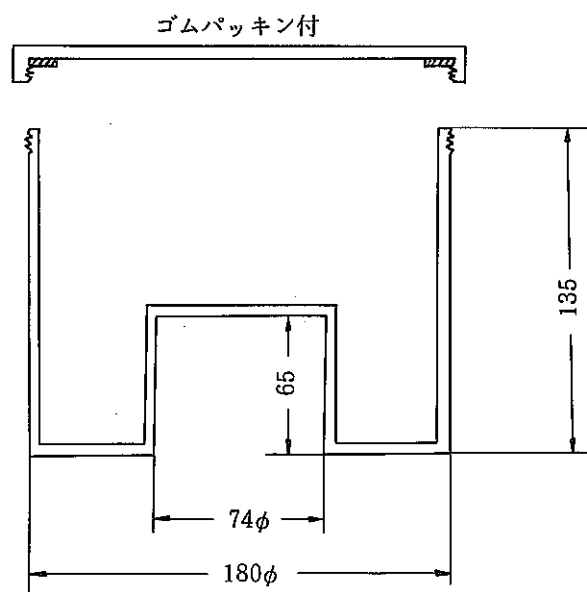
7.1 マリネリ法



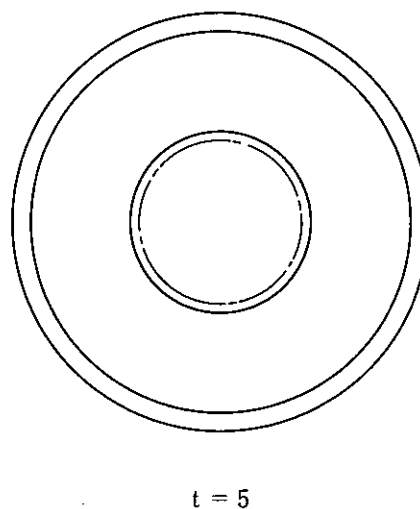
7.2 寒天法



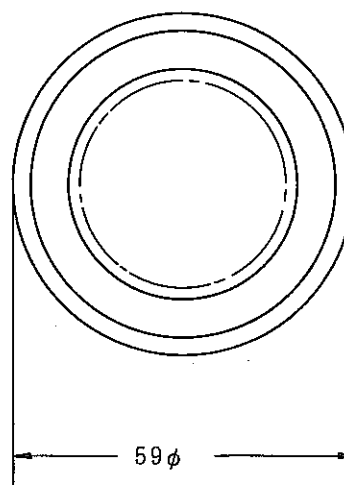
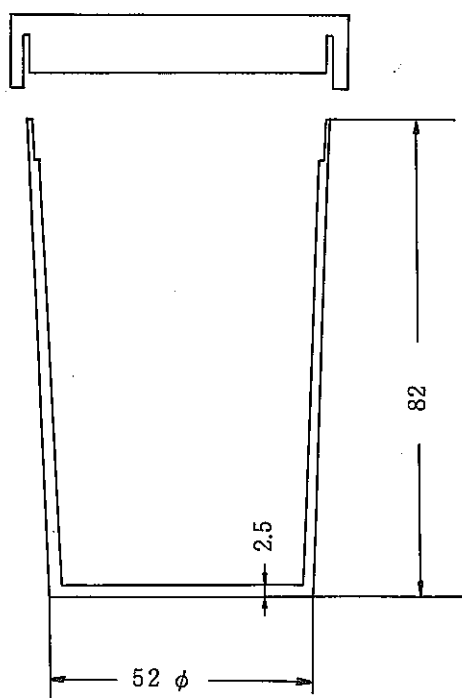
8. 測定容器形状



断面図



平面図

マンネリ容器 (2000 cm³)

単位 mm

プラスチック容器 (50 cm³ 容器)

排水中の ^{89}Sr , ^{90}Sr 分析法

〔イオン交換法〕

1. 要 旨

試料を蒸発乾固し、有機物分解を行い 0.5 M 塩酸－0.02 M フッ化水素酸溶液に溶解して陽イオン交換分離を行ない乾固後、0.1 M HNO_3 にてバイアルビンに移し、液体シンチレータを加えよく振り混ぜたのち液体シンチレーションカウンターにて ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{90}Y の β 線を測定し、 ^{89}Sr , ^{90}Sr を定量する。

2. 適用範囲および精度

本法は ^{89}Sr 濃度が $6 \times 10^{-8} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$, ^{90}Sr 濃度が $3 \times 10^{-8} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ 以上の排水試料に使用でき、この場合分離後7日間放置で計測時間100分で信頼度99.73%である。

3. 試薬および装置

- 1) ^{89}Sr 標準溶液；収率の測定に用い γ 線スペクトロメトリーで計測する。
- 2) 0.5 M 塩酸－0.02 M フッ化水素酸溶液
- 3) 濃硝酸, 0.1 M, 0.5 M, 1.3 M
- 4) 過塩素酸
- 5) 過酸化水素水
- 6) 陽イオン交換樹脂；Dowex 50 W-8, 100～200 mesh, Na型 樹脂のコンディショニングは樹脂5 mℓをイオン交換カラムにつめ、水約100 mℓをマイクロチューブポンプを使用し流す。その後3～4 M 塩酸約100 mℓを同じく流し、再び水を流しpHを中性にしておく。
- 7) 液体シンチレーター；アクアゾルⅡまたは同等の性質を有するもの
- 8) イオン交換カラム；図1
- 9) マイクロチューブポンプ；MP-1001（東京理化器械）
- 10) 液体シンチレーションカウンター；LS-9000（BECKMAN）
- 11) γ 線スペクトロメトリー

4. 安 全

- 1) 酸、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないよう注意すること。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用のこと。
- 3) 汚染の恐れのある作業については慎重に行うこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料 200 ml をビーカーにとり、濃硝酸 10 ml を加え蒸発乾固する。	1) 試料をよく振り混ぜてから採取する。 1)～5) の操作は保護メガネ等を着用すること。又フードの開口面は 10 cm とする。 収率測定用として別に試料 200 ml に ^{85}Sr をスパイクする。
2) 残留有機物が多い試料は、放冷後、濃硝酸 10 ml を加え、蒸発乾固する。	2) 洗濯排水等特に有機物が多い試料については、この操作を 2 回以上行って大部分の有機物を分解すること。
3) 放冷後、必要に応じて濃硝酸 10 ml を加え、再溶解したのち過塩素酸を数滴 (0.5 ml 以下) 加え、ビーカーに時計皿をして加熱する。	3) 3), 4), 5) の操作は硝酸による有機物分解で処理できなかった試料について行う。 過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また 0.5 ml 以上加えないこと。
4) 過塩素酸白煙が生じたら直ちに時計皿をはずして蒸発乾固する。	
5) 有機物が残っている場合は 3), 4) の操作を繰り返し行って有機物を完全に分解する。	
6) 0.5 M 塩酸 - 0.02 M フッ化水素酸 10 ml で加温溶解する。	6) 過酸化水素水 1～2 滴加えると溶解する。
7) 放冷後、あらかじめ樹脂をコンディショニングしたイオン交換カラムに 3) の溶液をマイクロチューブポンプを用いて流量約 1 ml/min にてフィードする。ビーカーを 0.5 M 塩酸 - 0.02 M フッ化水素酸 5 ml 3 回で洗浄し、カラムにフィードする。	
8) 0.5 M 塩酸 - 0.02 M フッ化水素酸 50 ml で洗浄する。	
9) 0.5 M 硝酸溶液 100 ml を流し洗浄する。	
10) 1.3 M 硝酸溶液 130 ml を流し溶離液は 100 ml ビーカーに受ける。	10) この操作にて、Sr が溶離する 7) の操作開始時刻と終了時刻を控えておく。開始時刻と終了時刻の中

操 作	備 考
11) 蒸発乾固し、濃硝酸 10 ml を加え再溶解したのち、過塩素酸を数滴 (0.5 ml 以下) 加え、蒸発乾固する。	間を Sr 分離時刻とする。 1) 過塩素酸は、必ず硝酸存在下で滴下すること。また 0.5 ml 以上加えないこと。 収率用試料は 50 ml 位まで濃縮し γ 線スペクトロメトリーで計数し、スタンダードの計数と比較し収率を確認。
12) 0.1 M 硝酸 10 ml にて溶解し 20 ml バイアルに移す。	
13) バイアルに液体シンチレータ (アクアゾル II) 10 ml を加える。	13) 同様に B.G として 0.1 M 硝酸 10 ml と液体シンチレータ 10 ml をバイアルに入れる。
14) バイアルを湯浴にて加温し、良く攪拌する。	
15) 静置後、液体シンチレーションカウンタにて β 線測定する。	15) 測定開始時刻と終了時刻を控えておき、中間を測定時刻とする。
16) 7 日間放置後、12) と同様に測定する。	

6. 計 算

$$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma_1 = \frac{1}{T_s} (C_1 - B_1) \text{ cpm} \\ \Sigma_2 = \frac{1}{T_s} (C_2 - B_2) \text{ cpm} \end{array} \right.$$

$${}^{89}\text{Sr} = e^{-\lambda_1 T_1} \equiv a$$

$${}^{90}\text{Y} = 1 - e^{-\lambda_2 T_1} \equiv b$$

$${}^{89}\text{Sr} = e^{-\lambda_1 T_2} \equiv c$$

$${}^{90}\text{Y} = 1 - e^{-\lambda_2 T_2} \equiv d$$

$$\Sigma_1 = {}^{90}\text{Sr} (\epsilon_2 + b \epsilon_3) + {}^{89}\text{Sr} a \epsilon_1$$

$$\Sigma_2 = {}^{90}\text{Sr} (\epsilon_2 + d \epsilon_3) + {}^{89}\text{Sr} c \epsilon_1$$

$$1) \quad \frac{{}^{90}\text{Sr}}{(\mu\text{Ci}/\text{cm}^3)} = \frac{\Sigma_1 c - \Sigma_2 a}{(\epsilon_2 + b \epsilon_3) c - (\epsilon_2 + d \epsilon_3) a} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{200} \times \frac{1}{10^6}$$

$$2) \quad \frac{{}^{89}\text{Sr}}{(\mu\text{Ci}/\text{cm}^3)} = \frac{\Sigma_1 - {}^{90}\text{Sr} (\epsilon_2 + b \epsilon_3)}{a \epsilon_1} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{200} \times \frac{1}{10^6}$$

ここで、

- C_1 : 1回目測定における試料の計数値
 C_2 : 2回目測定 "
 B_1 : 1回目測定におけるB.Gの計数値
 B_2 : 2回目測定 "
 ϵ_1 : ^{89}Sr の計数効率
 ϵ_2 : ^{90}Sr "
 ϵ_3 : ^{90}Y "
 T_1 : 分離時刻から1回目測定までの経過時間
 T_2 : " 2回目 "
 λ_1 : ^{89}Sr の壊変定数
 λ_2 : ^{90}Y "
 T_s : 測定時間 (min)

3) 誤 差

$$\sigma_{^{90}\text{Sr}} = \frac{\sqrt{\left(\frac{c}{T_s}\right)^2 \times (C_1 + B_1) + (C_2 + B_2) \times \left(\frac{a}{T_s}\right)^2}}{\left| (\epsilon_2 + b \times \epsilon_3) \times c - (\epsilon_2 + d \times \epsilon_3) \times a \right|} \equiv \sigma_1$$

(dpm)

$$\sigma_{^{89}\text{Sr}} = \frac{\sqrt{\frac{(C_2 + B_2)}{T_s^2} + (\sigma_1)^2 \times (\epsilon_2 + b \times \epsilon_3)^2}}{a \times \epsilon_1}$$

(dpm)

よって

$$\sigma_{^{90}\text{Sr}} = \frac{\sqrt{\left(\frac{c}{T_s}\right)^2 \times (C_1 + B_1) + (C_2 + B_2) \times \left(\frac{a}{T_s}\right)^2}}{\left| (\epsilon_2 + b \times \epsilon_3) \times c - (\epsilon_2 + d \times \epsilon_3) \times a \right|} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{200} \times \frac{1}{10^6}$$

($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)

$$\sigma_{^{89}\text{Sr}} = \frac{\sqrt{\frac{(C_2 + B_2)}{T_s^2} + (\sigma_1)^2 \times (\epsilon_2 + b \times \epsilon_3)^2}}{a \times \epsilon_1} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{200} \times \frac{1}{10^6}$$

($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)

7. 解説および文献

(1) イオン交換樹脂のコンディショニング

樹脂はあらかじめ3倍量の水につけ、よく攪拌したのち静置し樹脂が沈降したら上澄を捨てる。この操作を2回行う。次に塩酸(1+11)で2回、水で2回、水酸化ナトリウム溶液(4 w/v%)で2回、水で2回、塩酸(1+11)で2回先と同じ操作を行い、最後に水を用いてpHが2~3になるまで、樹脂を洗浄する。

(2) 本法の収率は安定し 100 % 近く得られるので計算式での収率補正は行わない。

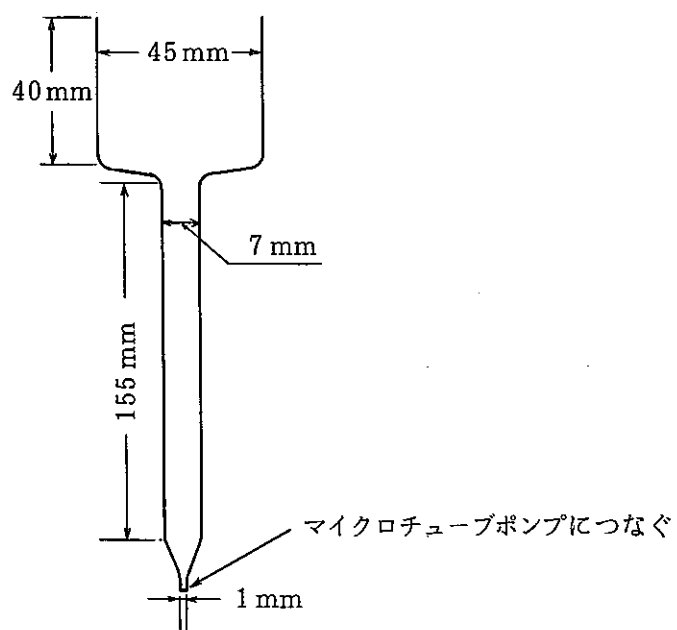
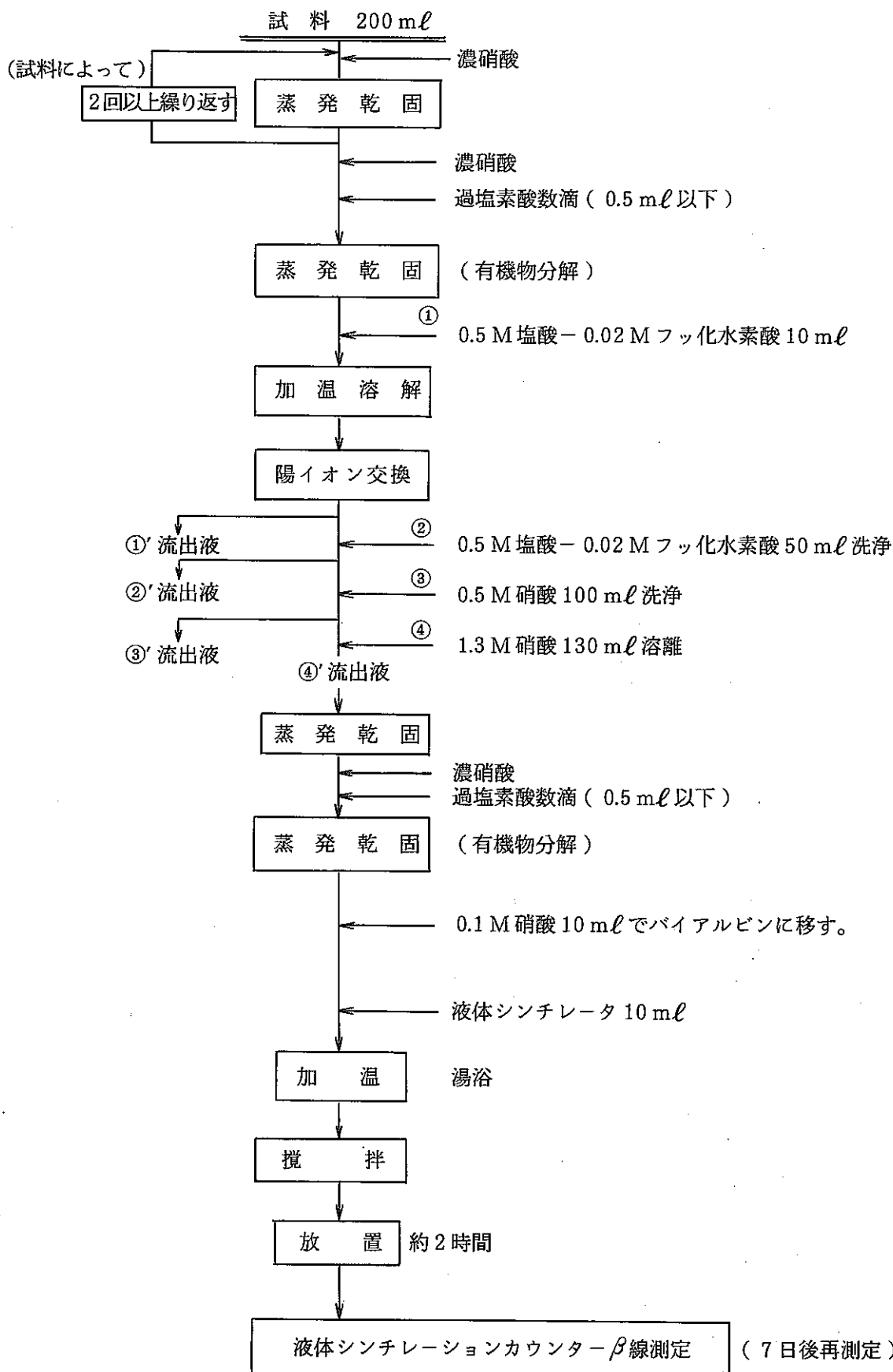


図 1. イオン交換カラム

8. 工程図



排水中の ^{129}I 分析法

1. 要 旨

本法はFe, La, 共沈にて, Ru, Ceなどをスカベンジしたあと, PdI_2 の沈殿を生成させ, ^{129}I の γ 線をGe半導体検出器で測定し, 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 ^{129}I 濃度が $4 \times 10^{-8} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ 以上の排水試料に適用できる。50,000 秒測定で信頼度99.73%である。

3. 試薬および装置

- 1) Fe担体溶液(10 mg/ml): 特級 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 4.84 gを HCl (1+11) 50 mlで溶解し水で100 mlにする。
- 2) La担保溶液(10 mg/ml): $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5.35 gを水で溶解し正確に200 mlにする。
- 3) I担体溶液(20 mg/ml): 特級KI 2.616 gを水に溶解して正確に100 mlにする。
- 4) Ce担体溶液(10 mg/ml): $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.10 gを水に溶解して正確に100 mlにする。
- 5) Ru担体溶液(10 mg/ml): $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 2.0 gを水に溶解して100 mlにする。
- 6) Cs担体溶液(10 mg/ml): CsCl 3.17 gを水に溶解して正確に250 mlにする。
- 7) PdCl_2 溶液(2.5 mg/ml): PdCl_2 4.16 gを水に溶解して100 mlにする。
- 8) 2~3% NaOH溶液
- 9) 10% NaOH溶液
- 10) 硝酸
- 11) マグネチックスターラ
- 12) Ge半導体検出器
- 13) 波高分析装置

4. 安 全

- 1) 酸類, アルカリ類の皮ふ, 眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料 200 ml をビーカーにとる。	
2) Fe, La, I, Cs, Ce, Ru の担体溶液を各 1 ml 加えよく攪拌する。	
3) 10 % NaHSO ₃ 溶液を 5 ml 加える。	3) ヨウ素の化学形を I ⁻ に調整する。
4) マグネチックスターラにて攪拌しながら 2 ~ 3 % NaOH 溶液を加えて pH を 9 以上にし、水酸化物の沈殿をつくる。	4) 沈殿がビーカーの底に沈むまで静置する。
5) ミリポアフィルター 0.45 μ で吸引ろ過しろ液は 500 ml コニカルビーカーに受け沈殿はすてる。	
6) コニカルビーカーを砂浴上で加熱沸騰する。	6) 過剰の亜硫酸を追い出す。
7) 放冷後良く攪拌しながら硫酸で pH を下げ PdCl ₂ 溶液 5 ml を加え PdI ₂ の沈殿を生成させ加温熟成する。	7) pH 7 以下
8) 放冷後、重量既知のミリポアフィルター 3 μ で吸引ろ過しフィルターをプラスチック容器に移しシールする。	
9) ¹²⁹ I の γ 線を Ge 半導体検出器で測定し光電ピーク法によって定量する。	9) 測定は波高分析装置の取扱説明書に従う。
10) フィルターの沈殿の重さを測定し回収率を求める。	

6. 計 算

光電ピーク法による核種の定量

- 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。
- 核種濃度 C (μCi/cm³) は次式によって求める。

$$C = \frac{NP}{3.7 \times 10^4 \cdot \epsilon_{\text{peak}} \cdot \eta \cdot M} \quad (1)$$

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 η : 着目したガンマ線の放出割合M : 試料の重量又は体積 (cm³)

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、1/10幅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。

$$NP = \left\{ \sum_{i=a}^b Ni - \frac{1}{2} (Na + Nb) - \frac{1}{2} (Na + Nb) \cdot (b - a) \right\} / T \quad (2)$$

ここで、

Ni : 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

Na : aチャンネルの計数値

Nb : bチャンネルの計数値

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。

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

従って核種濃度 C の標準偏差 σ_C は、

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

もしバックグラウ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。バックグラウ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、

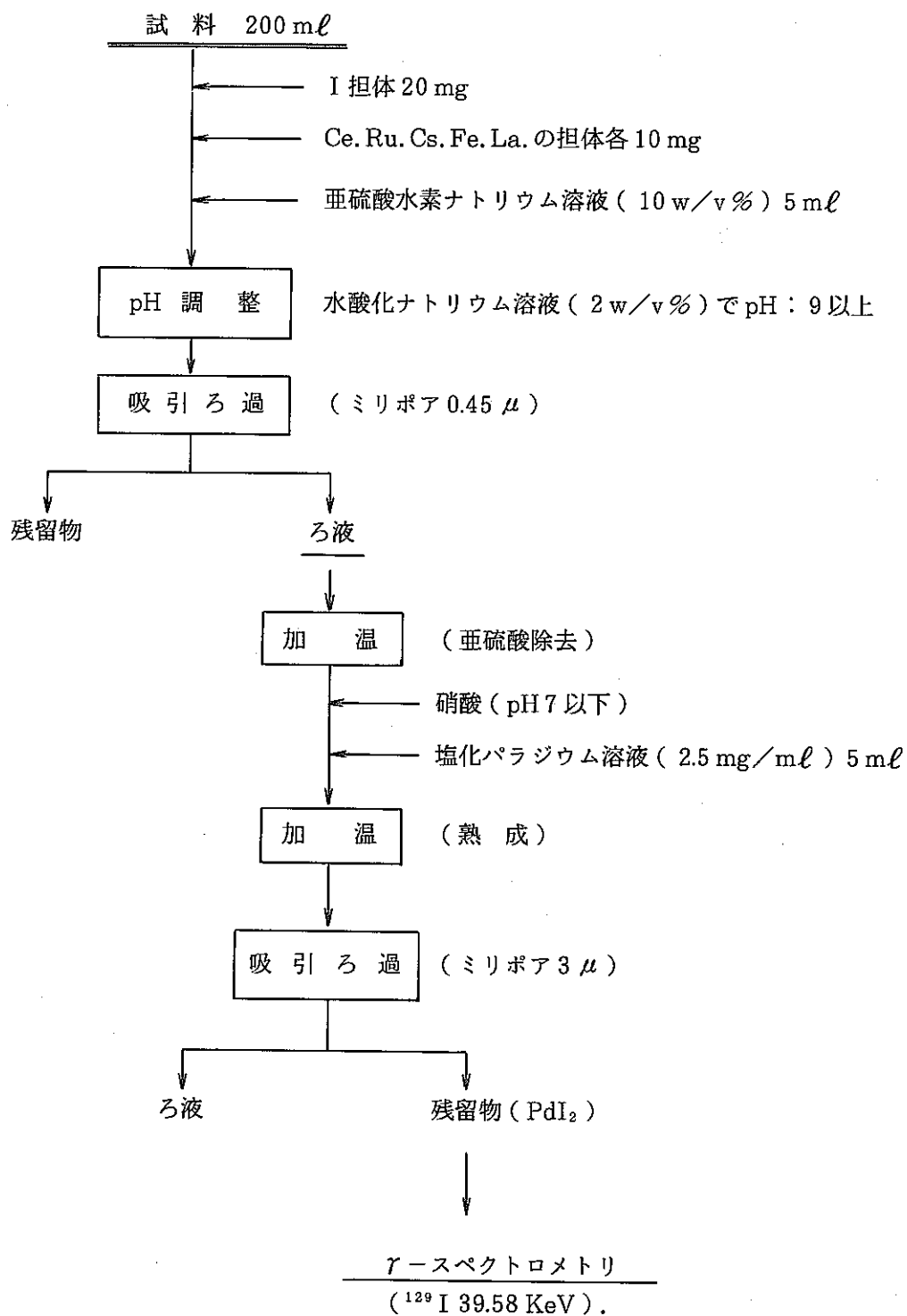
$$C = \frac{NP - NP_{B.G.}}{3.7 \times 10^4 \cdot \epsilon_{peak} \cdot \eta \cdot M} \quad (5)$$

その標準偏差 σ_C は、

$$\sigma_C = \frac{1}{3.7 \times 10^4 \cdot \epsilon_{peak} \cdot \eta \cdot M} \cdot \sqrt{\sigma_{NP}^2 + \sigma_{NP(B.G.)}^2} \quad (6)$$

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

7. 工 程 図



排水中のトリチウム分析法

1. 要 旨

試料を測定用バイアルビンにとり、液体シンチレータを加え、よく振り混ぜたのち、液体シンチレーションカウンターにより、トリチウムの β 線 (β max 18 KeV) を測定する。

2. 適用範囲および精度

本法はトリチウムの濃度が $1 \times 10^{-4} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ 以上の排水試料に適用する。この場合の計測時間は10分、信頼度99.73%である。

3. 試薬および装置

- 1) 液体シンチレータ；アクアゾルⅡまたは同等の性質を有するもの。
- 2) シンチレーションバイアル；容量20 ml 低カリガラス。又は、容量6 ml 低カリガラス（ミニバイアル）
- 3) 液体シンチレーションカウンター；BECKMAN LS-9000 型または同等の性能を有するもの。
- 4) トリチウム標準液

4. 安 全

- 1) 酸、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散及び濃厚ガスの吸入等のないように注意する。
- 2) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料1 mlを正確にバイアルに取り、シンチレータ15 mlを加える。	1) 液が浸み出さないようしっかりとキャップをしめること。ミニバイアルを使用する時は、試料0.5 ml シンチレータ4.5 ml
2) 温水で暖ためよく振り混ぜ、冷暗所に放置する。	
3) バイアルの外壁をよく拭いてから液体シンチレーションカウンターによりトリチウムの β 線を測定する。	3) 測定器の使用については機器分析法液体シンチレーション計数装置のマニュアル参照。

6. 計 算

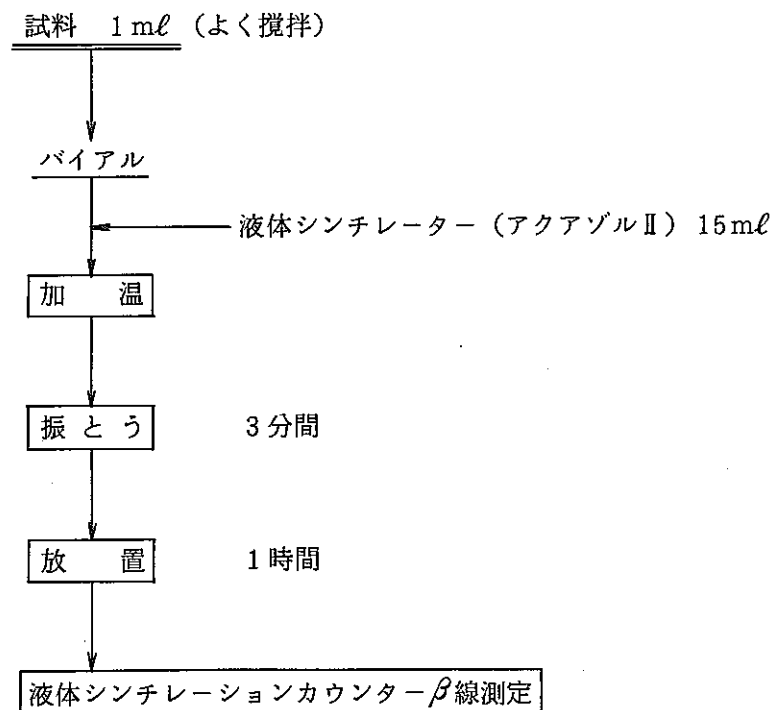
$$\text{トリチウム濃度 } (\mu\text{Ci}/\text{cm}^3) = \left(\frac{A_S}{T_S} - \frac{A_B}{T_B} \right) \times \frac{100}{E_S} \times \frac{1}{2.22 \times 10^6} \times \frac{1}{W}$$

ただし

 A_S : 試料の計数値 (counts) A_B : ブランク試料の計数値 (counts) E_S : 試料の計数効率 (%) T_S : 試料の測定時間 (min) T_B : ブランク試料の測定時間 (min) W : 試料量 (cm^3)

$$\text{標準偏差 ; } \sigma_C (\mu\text{Ci}/\text{cm}^3) = \sqrt{\frac{A_S}{T_S^2} + \frac{A_B}{T_B^2}} \times \frac{100}{E_S} \times \frac{1}{2.22 \times 10^6} \times \frac{1}{W}$$

7. 工 程 図



注) ミニバイアル使用時は、試料量
0.5 ml シンチレータ 4.5 ml

排水中のウラン分析法

〔陰イオン交換法〕

1. 要 旨

試料を蒸発乾固し、硝酸、過塩素酸で有機物分解を行い塩酸系陰イオン交換法により、吸着させ、ヨウ化アンモニウムでプルトニウムを除去したのち希硝酸でウランを溶離して、ステンレス板に電着する。シリコン半導体検出器を接続した α 線波高分析装置で測定し定量する。

2. 適用範囲および精度

本法はウランの濃度が $4 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ 以上の試料に適用する。この場合の計測時間は、15時間、信頼度 99.73 %である。

3. 試薬および装置

- 1) U-232 標準溶液：10 dpm/ml 程度のものを用いる。
- 2) 濃硝酸 (1 + 26)
- 3) 塩酸 (2 + 1)
- 4) ヨウ化アンモニウム・塩酸混合溶液 ($\text{NH}_4\text{I} : 0.1 \text{ M} \cdot \text{HCl} : 8 \text{ M}$) : NH_4I 14.5g を水 313.4 ml に溶かし HCl で 1 l にする。使用当日調整する。
- 5) 過酸化水素水
- 6) 過塩素酸
- 7) 陰イオン交換樹脂

硝酸系、塩酸系イオン交換；ダイヤイオン SA #100 (100 ~ 200 mesh Cl 形) あるいは Dowex 1 $\times$ 8 (100 ~ 200 mesh Cl 形) または BIO・RAD 1 $\times$ 8 (100 ~ 200 mesh Cl 形) を次のようにコンディショニングする。

- (i) 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。上澄みをデカンテーションにより除く。
 - (ii) 水酸化ナトリウム溶液 (120 g NaOH/l) を 1l 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。
 - (iii) 1l の水を加えてよく攪拌する。上澄みをデカンテーションにより除く。
 - (iv) 塩酸 (1 + 1) 2l 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。
 - (v) (i) の要領で上澄みが中性になるまで樹脂を水洗する。
 - (vi) 水に浸したまま保存する。
- 8) イオン交換カラム；図 1

- 9) アンモニア水 (1 + 1)
- 10) 硫酸 (1 + 19)
- 11) チモールブルー指示薬 ; チモールブルー 100mg をエチルアルコール 20ml に溶解し、水で 100ml にする。
- 12) 電着セル ; 図 2
- 13) 電着板 ; 厚さ 1 mm 直径 24.5 mm SUS 304 ステンレス板, 希硝酸で煮沸洗浄しておく。
- 14) 電着装置 ; 1A 程度の電流が流せるもの。
- 15) α 線波高分析装置

4. 安 全

- 1) 酸, アルカリ類の皮ふ, 眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないよう注意すること。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業については慎重に行うこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料 100 ml を正確にビーカーにとり, 濃硝酸 10 ml と既知量の U-232 を加え蒸発乾固する。	1) 試料をよく振り混ぜてから採取する 1)~6) の操作は保護メガネ等を着用すること。又フードの開口面は 10cm とする。
2) 残留有機物が多い試料は, 放冷後濃硝酸 10ml を加え蒸発乾固する。	2) 洗濯排水等特に有機物の多い試料については, この操作を 2 回以上行って大部分の有機物を分解すること。
3) 放冷後必要に応じて濃硝酸 10ml を加え, 再溶解した後過塩素酸を数滴 (0.5 ml 以下) 加え, ビーカに時計皿をして加熱する。	3) 3), 4), 5) の操作は硝酸による有機物分解で処理できなかった試料について行う。過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また, 0.5ml 以上加えないこと。
4) 過塩素酸白煙が生じたら直ちに時計皿をはずして蒸発乾固する。	
5) 有機物が残っている場合は 3), 4) の操作を繰り返して有機物を完全に分解する。	
6) 塩酸 (2 + 1) と過酸化水素水 1 滴を加え, 加熱溶解する。	
7) 放冷後あらかじめ調製してあるイオン交換カラムに通す。	7) 樹脂は塩酸 (2 + 1) 50ml 位で調整する。
8) 塩酸 (2 + 1) 50ml で洗浄する。洗浄液は捨てる。	8) 樹脂に Pu, U が吸着する。

操 作	備 考
9) ヨウ化アンモニウム、塩酸混合液50mlで洗浄し洗浄液は捨てる。	9) Pu が溶離する。
10) 硝酸(1+26)を50ml流し、溶離液を100mlビーカーに受ける。	10) U が溶離する。
11) 蒸発乾固し、濃硝酸と過塩素酸数滴を加えて白煙が生じなくなるまで乾固する。	11) 過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また0.5ml以上加えないこと。
12) 硫酸(1+19)5mlを加え加熱溶解する。	
13) チモールブルー1滴を加え、溶液が黄色に変色するまでアンモニア水(1+1)を滴加する。	
14) 硫酸(1+19)3滴を加える。	14) pH 2 に調整する。
15) 電着板をセットした電着セルに少量の水を用いて移す。	
16) 電着装置に電着セルをセットしDC 0.8Aで2時間通電する。	
17) 電着セルを取りはずす前にアンモニア水2～3滴加え1分間通電する。	
18) 電着装置から電着セルを取りはずし電解液を捨て、セル内を水で洗浄したのち電着板を取りはずす。	
19) 電着板を水でよく洗いドライヤーで乾燥したのちヒータ上で焼き付ける。	
20) α線自動解析装置によって測定する。	20) 測定はα線自動解析装置マニュアル参照のこと。

6. 計 算

$$\text{ウラン濃度 } (\mu\text{Ci/ml}) A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{tb}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{tb}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22 \times 10^6} \cdot \frac{1}{W}$$

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

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

A : ウラン放射能濃度 ($\mu\text{Ci/cm}^3$)

σA : ウラン放射能濃度の誤差 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)

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)

S₁ : 試料測定におけるウランチャンネル計数値

S₂ : 試料測定における U-232 チャンネル計数値 (counts)

B₁ : B・G 測定におけるウランチャンネル計数値 (counts)

B₂ : B・G 測定における U-232 チャンネル計数値 (counts)

Y : 回収率 (%)

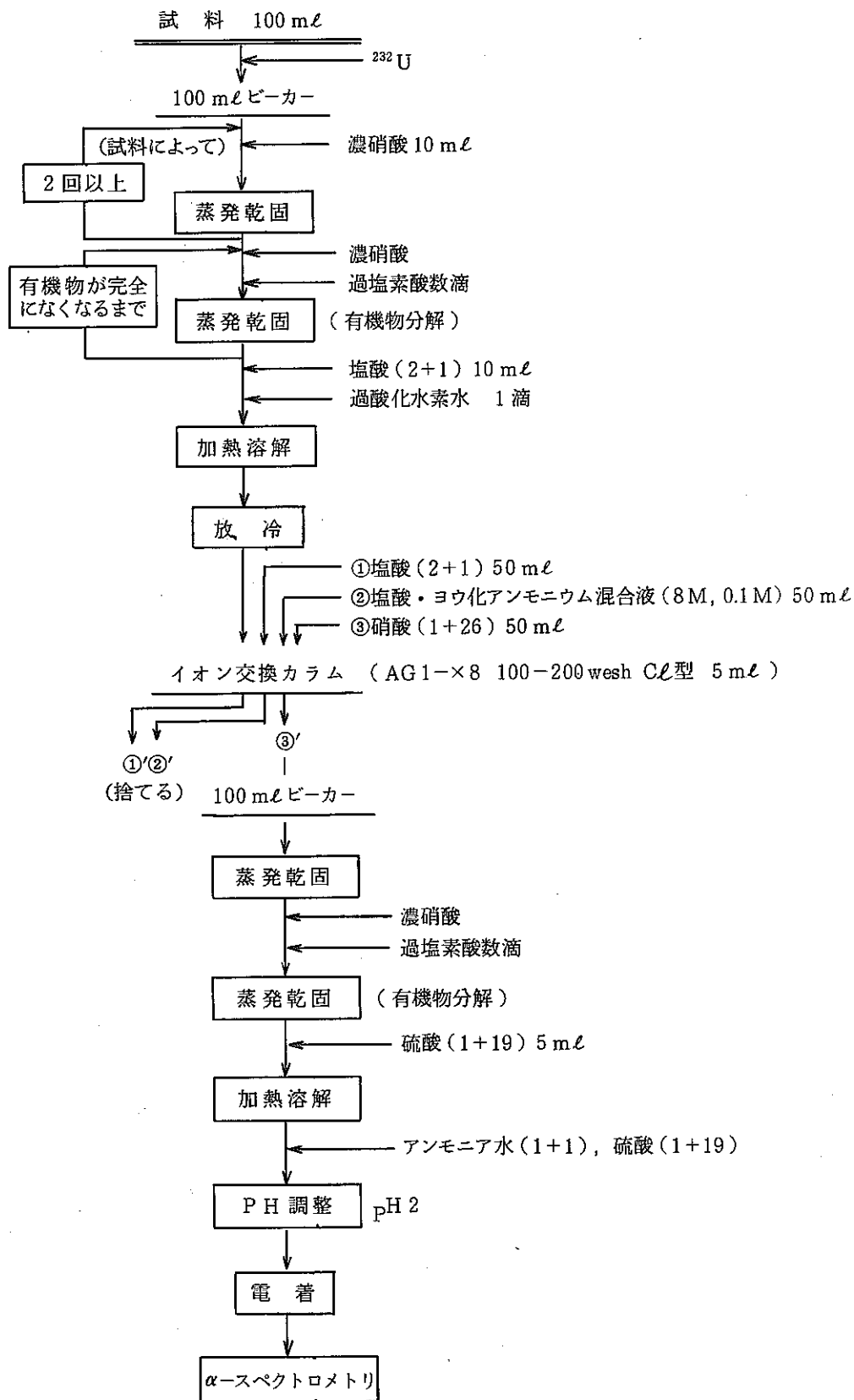
f : 計数効率 (%)

W : 試料量 (cm^3)

7. 解説および文献

- (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)

8. 工 程 図



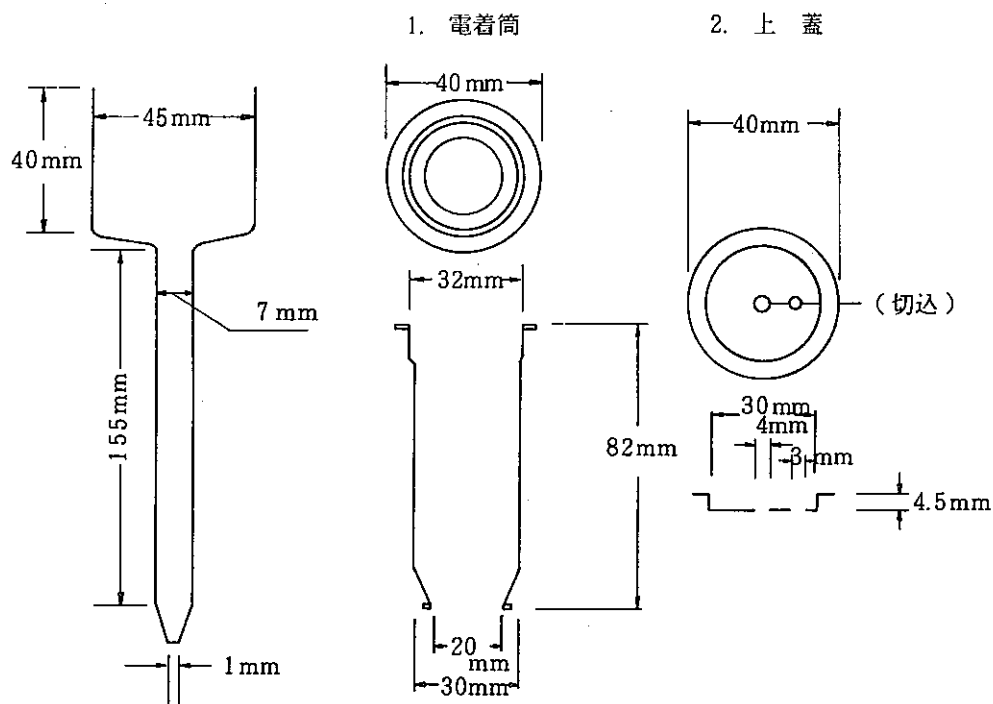


図1 イオン交換カラム

図2 電着セル

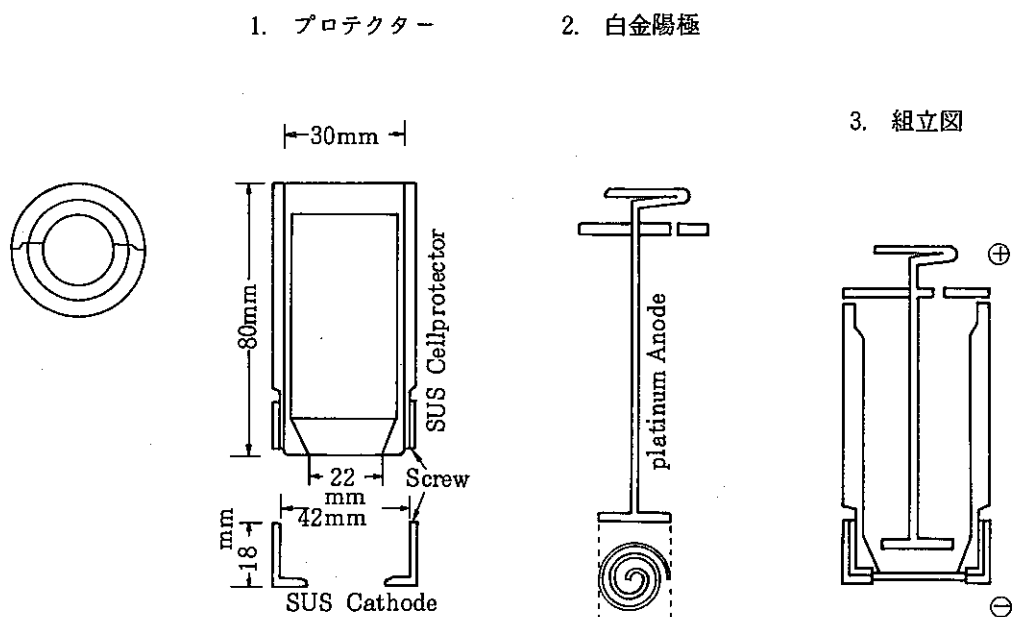


図3 電着セルプロテクターと白金電極

排水中のウラン分析法 〔TBP-トルエン抽出法〕

1. 要 旨

試料を蒸発乾固し、硝酸、過塩素酸で有機物分解を行う。次に硝酸系陰イオン交換法により、プルトニウム、トリウムを除去し、TBP抽出法でウランを分離してステンレス板に電着する。シリコン半導体検出器を接続した α 線波高分析装置で測定し定量する。

2. 適用範囲および精度

本法はウランの濃度が $4 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ 以上の試料に適用する。この場合の計測時間は15時間、信頼度99.73%である。

3. 試薬および装置

- 1) ^{232}U 標準溶液
- 2) 濃 硝 酸
- 3) 硝酸 (3+10), (3+2)
- 4) 過塩素酸
- 5) 硫酸 (1+19)
- 6) アンモニア水 (1+1)
- 7) 過酸化水素水
- 8) チモールブルー指示薬；チモールブルー 100 mg をエタノール 20 ml に溶解し、水で 100 ml にする。
- 9) TBP-トルエン溶液 (1+3)；TBP-キシレン (1+1) を使用してもよい。
- 10) 炭酸アンモニウム溶液；炭酸アンモニウム 50 g を水 500 ml に溶解しアンモニア水 165 ml を加え、水で 1 l にする。
- 11) 陰イオン交換樹脂；ダイヤイオン SA #100 (100~200 mesh Cl 形) あるいは、Dowex 1×8 (100~200 mesh Cl 形) を次のようにコンディショニングする。
 - (1) 樹脂 500 ml を 3 l のビーカーに入れ、2 l の水を加えてよく攪拌する。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。上澄液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。上澄液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。上澄液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、硝酸(3+2)10 CVを流す。
- 12) イオン交換カラム；図1
- 13) 分液ロート；50 ml
- 14) 電着セル；図2
- 15) 電着板；厚さ1 mm、直径24.5 mm、SUS304 ステンレス板、希硝酸で煮沸洗浄しておく。
- 16) 電着装置；1 A程度の電流が流せるもの。
- 17) α 線波高分析装置

4. 安 全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入などのないように注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。
- 4) TBP-トルエン溶液（TBP-キシレン溶液）を使用するときには火気に充分注意し、引火源のないフード前で使用するとともに、使用後のTBP-トルエン溶液（TBP-キシレン）は水で十分振りまぜ酸を取り除いた後、定められた容器に貯留すること。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料100 mlをビーカーにとり、濃硝酸10 ml、 ^{232}U 約1 dpmを加え蒸発乾固する。	1) 試料はよく振りまぜてから採取し、 ^{232}U は正確に加えること。 1)～5)の操作は保護メガネ等を着用すること。また、フードの開口面は10 cm以内とする。
2) 残留有機物が多い試料は、放冷後再び濃硝酸10 mlを加え蒸発乾固する。	2) 洗濯排水等特に有機物の多い試料については、この操作を2回以上行って大部分の有機物を分解すること。
3) 放冷後、必要に応じて濃硝酸10 mlを加え、再溶解したのち、過塩素酸を数滴(0.5 ml以下)加え、ビーカーに時計皿をして加熱する。	3) 3), 4), 5)の操作は、硝酸による有機物分解で処理できなかった試料について行う。 過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴

操 作	備 考
4) 過塩素酸の白煙が生じたら、直ちに時計皿をはずして蒸発乾固する。 5) 有機物が残っている場合は、3), 4) の操作を繰り返して有機物を完全に分解する。 6) 硝酸 (3 + 2) 10 ml, 過酸化水素水 1 滴を加え加熱溶解する。 7) 放冷後, No. 5 A ろ紙でろ過し, ろ液は 50 ml ビーカーに受ける。 8) 次にあらかじめ調整してあるイオン交換カラムに流す。流出液は 100 ml ビーカーに受ける。 9) 硝酸 (3 + 2) 10 CV で洗浄し, 流出液は 8) のビーカーに受ける。 10) 流出液を蒸発乾固する。 11) 放冷後, 濃硝酸 10 ml を加え, 再溶解したのち, 過塩素酸を数滴 (0.5 ml 以下) 加え, ビーカーに時計皿をして加熱する。 12) 過塩素酸の白煙が生じたら, 直ちに時計皿をはずして蒸発乾固する。 13) 硝酸 (3 + 10) 5 ml, 過酸化水素水 1 滴を加え加熱溶解する。 14) 放冷後, 硝酸 (3 + 10) 10 ml で 50 ml 分液ロートに移し, TBP-トリエン溶液 15 ml を加え 2 分間振とうする。 15) 2 分間放置後, 水相を別の分液ロート (あらかじめ予備平衡を行った TBP-トリエン溶液 15 ml を入れておく) に移し, 2 分間振とうする。 16) 2 分間放置後, 水相は捨て有機相を最初の分液ロートに合せる。硝酸 (3 + 10) 20 ml を加え, 2 分間振とうする。 17) 2 分間放置後, 水相を捨て, 炭酸アンモニウム溶液 20 ml を加え, 2 分間振とうする。	下すること。また, 0.5 ml 以上加えないこと。 8) ほとんどの Pu, Th, Np は樹脂へ吸着しウランは吸着しない。 11) 過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また, 0.5 ml 以上加えないこと。 14) TBP-トリエン溶液は, あらかじめ硝酸 (3 + 10) で予備平衡を行っておくこと。 ウランは有機相へ抽出される。 17) ウランは水相へ逆抽出される。炭酸アンモニウムで逆抽出するときは軽く手で振ってガス抜きをした後, 2 分間振とうする。

操 作	備 考
18) 2分間放置後、水相を100ml ビーカーにとり有機相に炭酸アンモニウム溶液20mlを加え2分間振とうする。 19) 2分間放置後、水相を18)のビーカーに合せ蒸発乾固する。この際、炭酸アンモニウム塩は完全に昇華させる。有機相は定められた容器へ貯留する。 20) 濃硝酸10mlを加え、再溶解したのち、過塩素酸を数滴(0.5ml以下)加え、ビーカーに時計皿をして加熱する。 21) 過塩素酸の白煙が生じたら、直ちに時計皿をはずして蒸発乾固する。 22) 硫酸(1+19)5mlを加え、加熱溶解する。 23) チモールブルー指示薬を1滴加える。 24) チモールブルーの赤色が黄変するまでよく攪拌しながらアンモニア水(1+1)を滴下する。 25) 硫酸(1+19)をよく攪拌しながら3滴加える。 26) 電着板をセットした電着セルに少量の蒸留水を用いて移す。 27) 電着装置に電着セルをセットしDC 0.8Aで2時間通電する。 28) 電着セルを取りはずす前にアンモニア水2滴を加え1分間通電する。 29) 電着装置から電着セルを取りはずし、電解液を捨てる。セル内を水道流水で洗浄したのち、電着板を取りはずす。 30) 電着板を蒸留水で洗いドライヤーで乾燥した後、電気ヒーター上で10分間加熱焼付けを行なう。 31) 電着試料は、シリコン半導体検出器で測定する。	19) 有機相を貯留する場合は水で十分洗浄(酸を除く)後定められた容器に入れる。燃焼処理や蒸発処理を行ったり水と共に排出してはならない。 20) 過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また、0.5ml以上加えないこと。 25) pH 2にする。 29) この操作は手早く行なう。 30) 電着面に指等が触れない様、十分注意して行なう。 31) α線スペクトル自動解析装置の取扱い説明書に従う。

6. 計 算

$$\text{ウラン濃度 } (\mu\text{Ci}/\text{cm}^3) A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}} \times K \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{W} \times 10^{-6}$$

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

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

A : ウラン放射能濃度 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)

σ_A : ウラン放射能濃度の誤差 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)

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)

t_b : B・G 測定時間 (min)

S_1 : 試料測定におけるウランチャンネル計数値 (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 測定におけるウランチャンネル計数値 (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 (%)

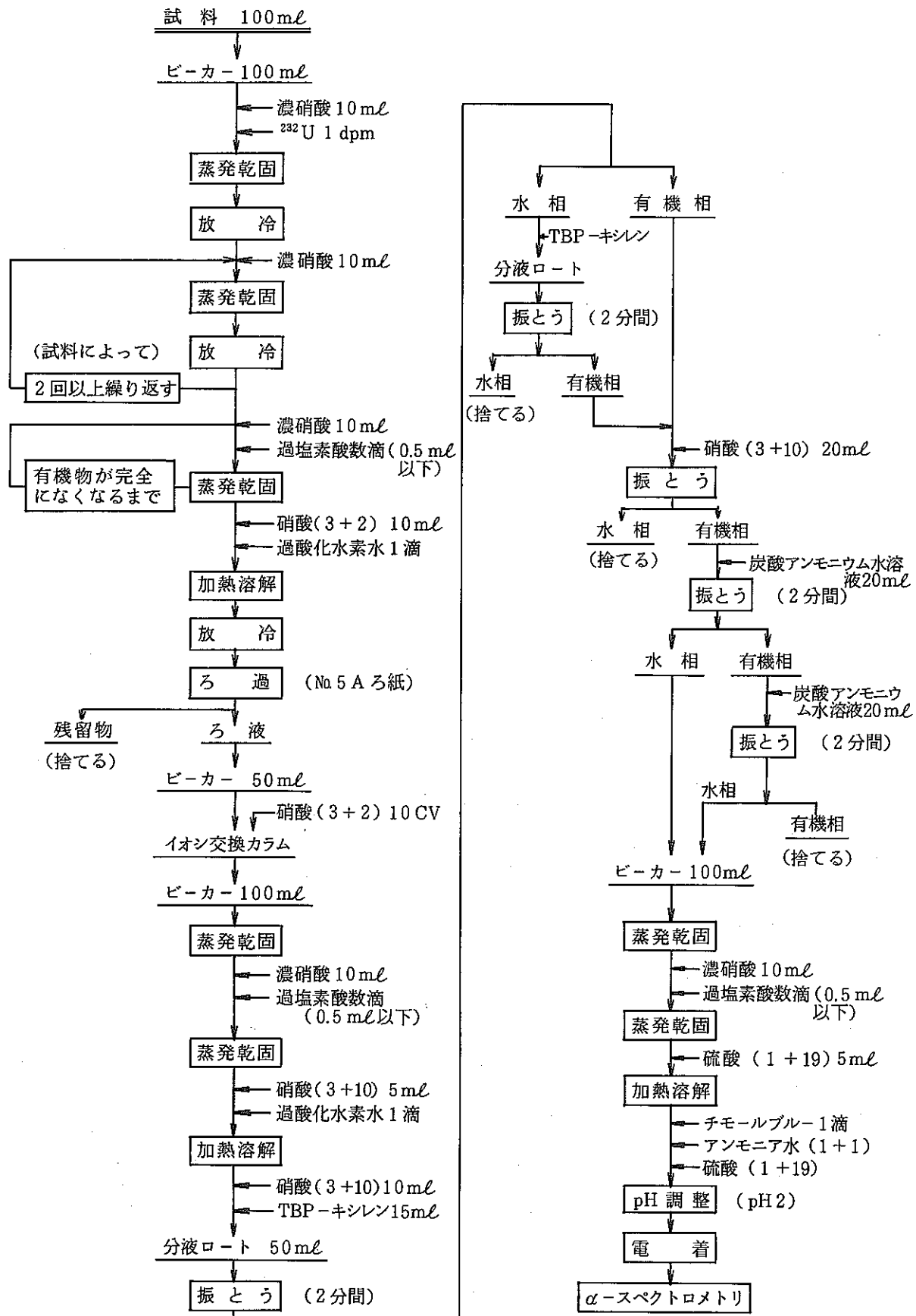
f : 計数効率 (%)

W : 試料量 (cm^3)

7. 解説および文献

- (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)

8. 工程図



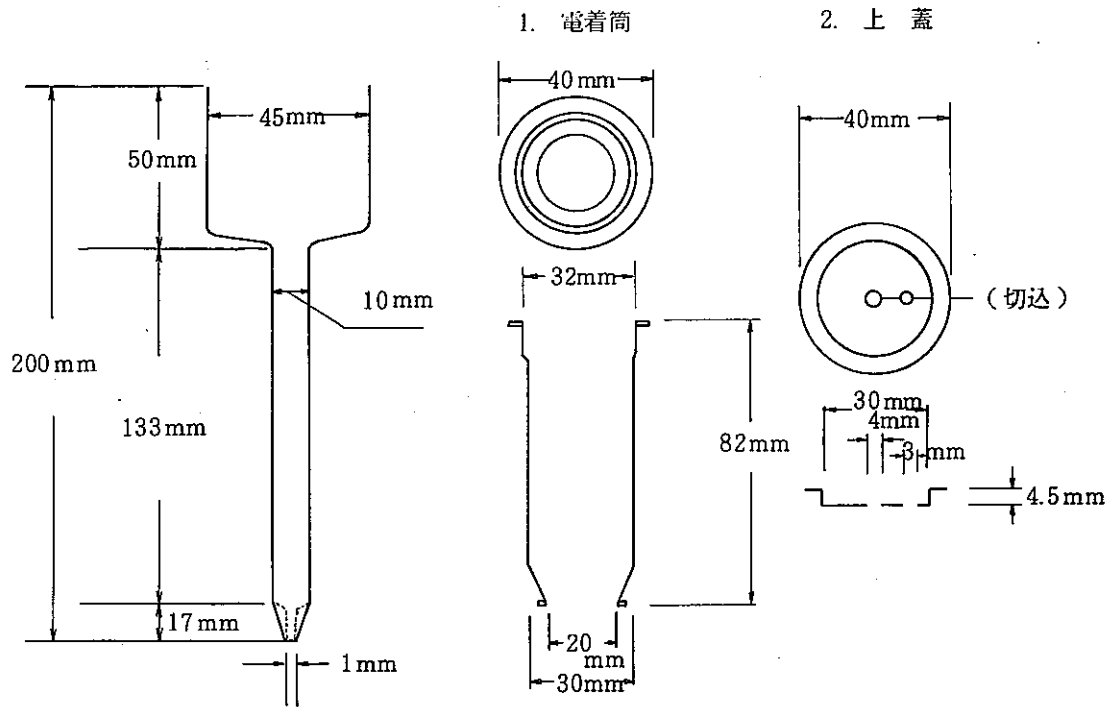


図1 イオン交換カラム

図2 電着セル

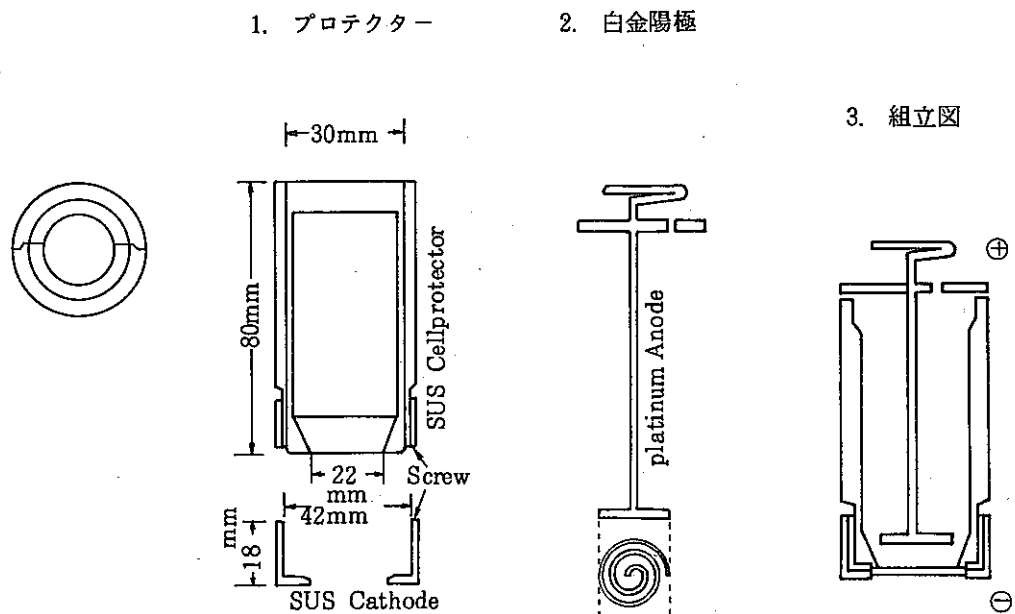


図3 電着セルプロテクターと白金電極

排水中のプルトニウム分析法 〔陰イオン交換法〕

1. 要 旨

試料を蒸発乾固し、硝酸、過塩素酸で有機物分解を行う。次に硝酸で溶解し陰イオン交換樹脂に吸着させ、ヨウ化アンモニウムでプルトニウムを還元し溶離して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 線波高分析装置で測定し定量する。

2. 適用範囲および精度

本法はプルトニウムの濃度が $1 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ 以上の試料に適用する。この場合の計測時間は15時間、信頼度 99.73 %である。

3. 試薬および装置

- 1) Pu-242 標準溶液 ; 10 dpm/ml 程度のものを用いる。
- 2) 濃硝酸, (3 + 2)
- 3) 塩酸 (2 + 1)
- 4) ヨウ化アンモニウム・塩酸混合溶液 ($\text{NH}_4\text{I} : 0.1 \text{ M} \cdot \text{HCl} : 8 \text{ M}$) ; NH_4I 14.5 gを水 313.4 mlに溶かしHClで1 lにする。使用当日調製する。
- 5) 過酸化水素水
- 6) 過塩素酸
- 7) 陰イオン交換樹脂

硝酸系、塩酸系イオン交換 ; ダイヤイオン SA #100 (100 ~ 200 mesh Cl形)あるいはDowex 1×8 (100 ~ 200 mesh Cl形), または BIO・RAD 1×8 (100 ~ 200 mesh Cl形)を次のようにコンディショニングする。

- (i) 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。上澄みをデカンテーションにより除く。
- (ii) 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。
- (iii) 1 l の水を加えてよく攪拌する。上澄みをデカンテーションにより除く。
- (iv) 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。
- (v) (i)の要領で上澄みが中性になるまで樹脂を水洗する。
- (vi) 水に浸したまま保存する。

- 8) イオン交換カラム ; 図 1

- 9) アンモニア水, (1 + 1)
- 10) 硫酸 (1 + 19)
- 11) チモールブルー指示薬; チモールブルー 100 mg をエチルアルコール 20 ml に溶解し, 水で 100 ml にする。
- 12) 電着セル; 図 2
- 13) 電着板; 厚さ 1 mm, 直径 24.5 mm SUS 304 ステンレス板, 希硝酸で煮沸洗浄しておく。
- 14) 電着装置; 1A 程度の電流が流せるもの
- 15) α 線波高分析装置

4. 安 全

- 1) 酸類, アルカリ類の皮ふ, 眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料 100 ml を正確にビーカーにとり, 濃硝酸 10 ml と既知量の Pu-242 を加え蒸発乾固する。	1) 試料をよく振り混ぜてから採取する 1)~6) の操作は保護メガネ等を着用すること。又フードの開口面は 10 cm とする。
2) 残留有機物が多い試料は, 放冷後濃硝酸 10 ml を加え蒸発乾固する。	2) 洗濯排水等特に有機物の多い試料については, この操作を 2 回以上行って大部分の有機物を分解すること。
3) 放冷後必要に応じて濃硝酸 10 ml を加え, 再溶解したのち, 過塩素酸を数滴 (0.5 ml 以下) 加えビーカーに時計皿をして加熱する。	3) 3), 4), 5) の操作は硝酸による有機物分解で処理できなかった試料について行う。過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また 0.5 ml 以上加えないこと。
4) 過塩素酸白煙が生じたら直ちに時計皿をはずして蒸発乾固する。	
5) 有機物が残っている場合は 3), 4) の操作を繰り返して行って有機物を完全に分解する。	
6) 硝酸 (3 + 2) 10 ml と過酸化水素水 1 滴を加え加熱溶解する。	
7) 放冷後, あらかじめ調製してあるイオン交換カラムに通す。	7) 樹脂は硝酸 (3 + 2) 50 ml 位で調整。

操 作	備 考
8) 硝酸 (3 + 2) 50 ml で洗浄する。洗浄液は捨てる。	8) ほとんどの Pu は樹脂に吸着 するが硝酸を多量に流すと除々に溶離してし まう。
9) 塩酸 (2 + 1), 40~50 ml で洗浄する。洗浄液は捨てる。	
10) 塩酸・ヨウ化アンモニウム 混合液を 50 ml 流し溶離液を 100ml ビーカーに受ける。	10) Pu は還元され, 溶離する。
11) 蒸発乾固し, 濃硝酸と過塩素酸数滴を加え白煙が生じなく なるまで乾固する。	
12) 硫酸 (1 + 19) 5 ml を加え加熱溶解する。	
13) チモールブルー 1 滴を加え, 溶液が黄色に変色するまでア ンモニア水 (1 + 1) を滴加する。	
14) 硫酸 (1 + 19) 3 滴を加える。	14) pH 2 に調整する。
15) 電着板をセットした電着セルに少量の水を用いて移す。	
16) 電着装置に電着セルをセットし DC 0.8 A で2 時間通電す る。	
17) 電着セルを取りはずす前にアンモニア水 2 ~ 3 滴加え 1 分 間通電する。	
18) 電着装置から電着セルを取りはずし, 電解液を捨て, セル 内を水で洗浄したのち電着板を取りはずす。	
19) 電着板を水でよく洗いドライヤーで乾燥したのちヒーター 上で焼き付ける。	
20) α線自動解析装置によって測定する。	20) 測定はα線自動解析装置マニュアル参 照のこと。

6. 計 算

$${}^{238}\text{Pu} \text{ (}\mu\text{Ci/ml)} = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{tb}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{tb}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22 \times 10^6} \cdot \frac{1}{W}$$

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

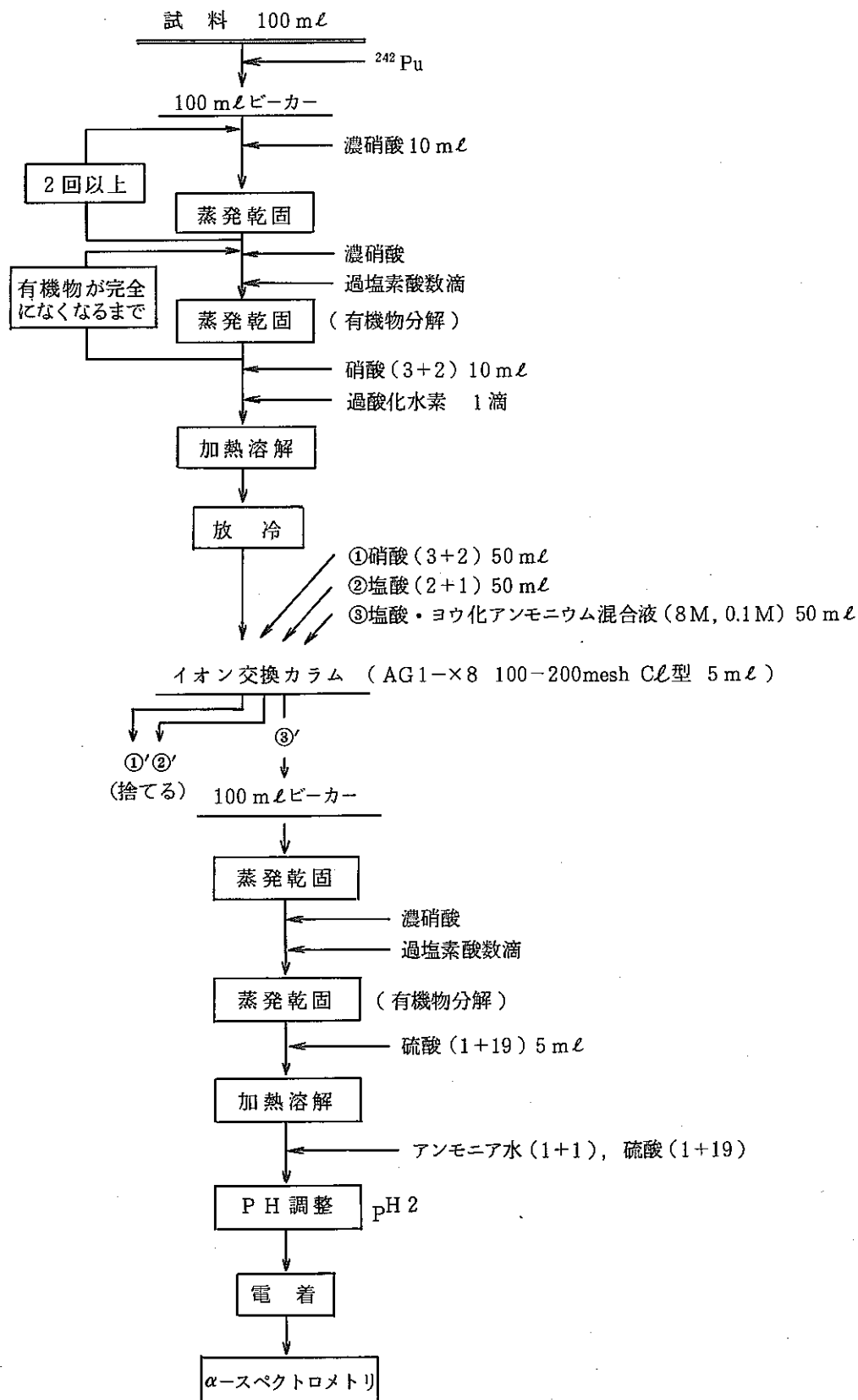
$$Y = \frac{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{tb}}{\frac{f}{100} \cdot K} \cdot 100$$

- A : Pu-238, 239, 240 放射能濃度 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)
 σA : Pu-238, 239, 240 放射能濃度誤差 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)
K : スパイクした Pu-242 量 (dpm)
 σK : スパイクした Pu-242 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 Pu-238, 239, 240 チャンネル計数値 (counts)
S₂ : 試料測定における Pu-242 チャンネル計数値 (counts)
B₁ : B・G 測定における Pu-238, 239, 240 チャンネル計数値 (counts)
B₂ : B・G 測定における Pu-242 チャンネル計数値 (counts)
Y : 回収率 (%)
f : 計数効率 (%)
W : 試料量 (cm^3)

7. 解説および文献

- (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, IA-21)

8. 工程図



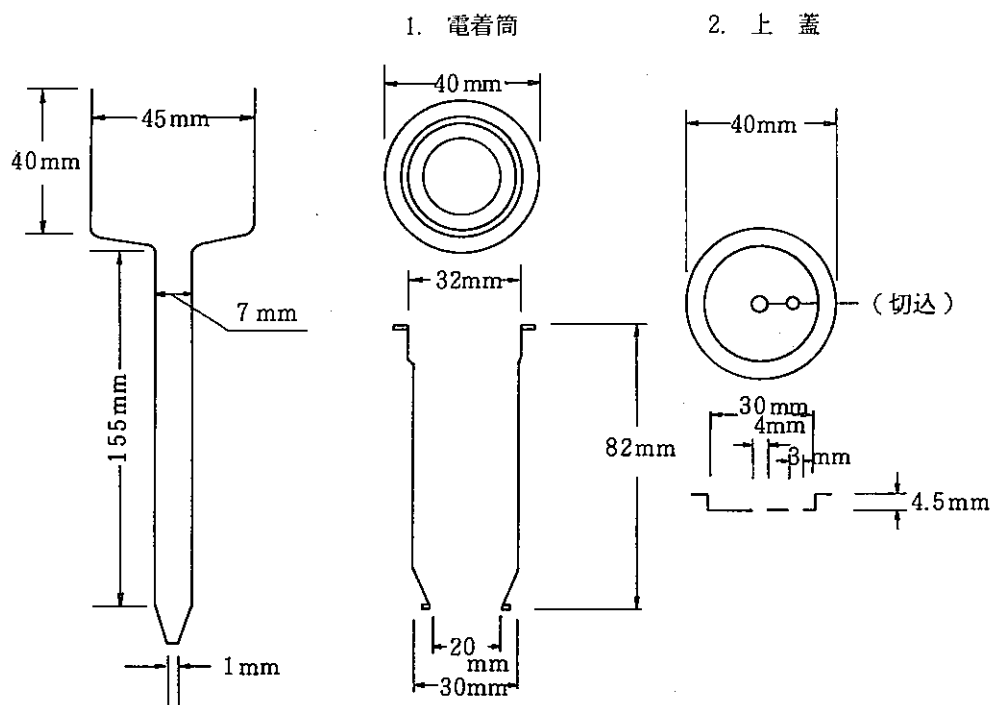


図1 イオン交換カラム

図2 電着セル

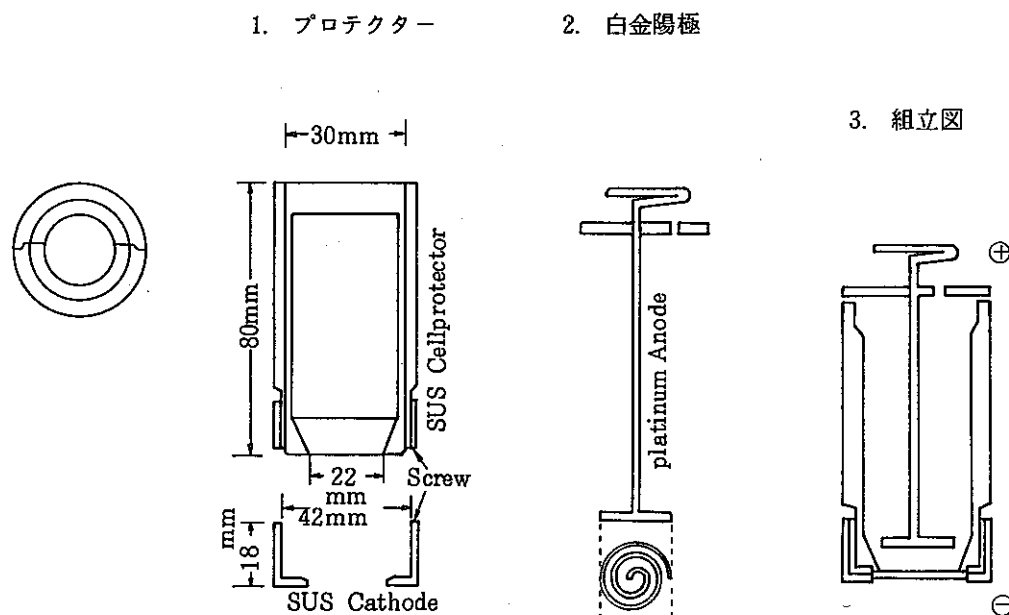


図3 電着セルプロテクターと白金電極

排水中のプルトニウム分析法 〔TOA-キシレン抽出法〕

1. 要 旨

試料を蒸発乾固し、硝酸、過塩素酸で有機物分解を行う。次に硝酸で溶解し TOA 抽出法でプルトニウムを分離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持続した α 線波高分析装置で測定し定量する。

2. 適用範囲および精度

本法はプルトニウムの濃度が $1 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ 以上の試料に適用する。この場合の計測時間は 15 時間、信頼度 99.73 % である。

3. 試薬および装置

- 1) ^{242}Pu 標準溶液；10 dpm/ml 程度のものを用いる。
- 2) 濃硝酸
- 3) 硝酸 (3 + 2)
- 4) 塩酸 (7 + 3)
- 5) 硫酸 (1 + 19)
- 6) 過酸化水素水
- 7) 過塩素酸
- 8) アンモニア水 (1 + 1)
- 9) チモールブルー指示薬；チモールブルー 100 mg をエタノール 20 ml に溶解し、水で 100 ml にする。
- 10) 10 % TOA-キシレン溶液；TOA (Tri-n-octylamine) 100 ml にキシレンを加え 1 l にする。
- 11) ヨウ化アンモニウム-塩酸混合溶液 (NH_4I : 0.1 M, HCl : 8 M)；ヨウ化アンモニウム 14.5 g を水 313.4 ml に溶かし、塩酸を加え 1 l にする。この混合溶液は使用の都度調整する。
- 12) 分液ロート；50 ml
- 13) 電着セル；図 1
- 14) 電着板；厚さ 1 mm, 直径 24.5 mm SUS 304 ステンレス板, 希硝酸で煮沸洗浄しておく。
- 15) 電着装置
- 16) α 線波高分析装置

4. 安 全

- 1) 酸類, アルカリ類の皮ふ, 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。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。
- 4) TOA-キシレン溶液の使用に際しては火気に十分注意し, 引火源のないフード前で使用する。
使用後のTOA-キシレンは水で十分洗い酸を取り除いた後, 定められた容器に貯留すること。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料 100ml をビーカーにとり, 濃硝酸 10ml, ^{242}Pu 約 1 dpm を加え蒸発乾固する。	1) 試料をよく振りまぜてから採取し, ^{242}Pu は正確に加えること。 1)~5) の操作は保護メガネ等を着用すること。また, フードの開口面は 10cm 以内とする。
2) 残留有機物が多い試料は, 放冷後再び濃硝酸 10ml を加え蒸発乾固する。	2) 洗濯排水等, 特に有機物の多い試料についてはこの操作を 2 回以上行って大部分の有機物を分解すること。
3) 放冷後, 必要に応じて濃硝酸 10ml を加え, 再溶解したのち, 過塩素酸を数滴 (0.5ml 以下) 加え, ビーカーに時計皿をして加熱する。	3) 3), 4), 5) の操作は, 硝酸による有機物分解で処理できなかった試料について行う。 過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また, 0.5 ml 以上加えないこと。
4) 過塩素酸の白煙が生じたら, 直ちに時計皿をはずして蒸発乾固する。	
5) 有機物が残っている場合は, 3), 4) の操作を繰り返し行って有機物を完全に分解する。	
6) 硝酸 (3 + 2) 10ml, 過酸化水素水 1 滴を加え加熱溶解する。	
7) 放冷後, No.5 A ろ紙でろ過し, ろ液は 50ml の分液ロートに受ける。	
8) 次に, 10% TOA-キシレン溶液 15ml を加え, 2 分間振とうする。	8) TOA-キシレン溶液は, あらかじめ硝酸 (3 + 2) で予備平衡を行っておくこと。

操 作	備 考
9) 2分間放置後、水相を別の分液ロート（あらかじめ予備平衡を行った10%TOA-キシレン溶液15mlを入れておく）に移し、2分間振とうする。 10) 2分間放置後、水相は捨て有機相を最初の分液ロートに合せる。硝酸（3+2）20mlを加え、2分間振とうする。 11) 2分間放置後、水相を捨て、有機相に塩酸（7+3）20mlを加え、2分間振とうする。 12) 2分間放置後、水相は捨てる。 13) 次に、有機相にヨウ化アンモニウム-塩酸混合液20mlを加え、2分間振とうする。 14) 2分間放置後、水相を100mlビーカーに移す。 15) 水相を蒸発乾固する。有機相は定められた容器へ貯留する。 16) 濃硝酸10mlを加え、再溶解したのち、過塩素酸を数滴（0.5ml以下）加え、ビーカーに時計皿をして加熱する。 17) 過塩素酸の白煙が生じたら、直ちに時計皿をはずして蒸発乾固する。 18) 硫酸（1+19）5mlを加え、加熱溶解する。 19) チモールブルー指示薬を1滴加える。 20) チモールブルーの赤色が黄変するまで、よく攪拌しながらアンモニア水（1+1）を滴下する。 21) 硫酸（1+19）をよく攪拌しながら3滴加える。 22) 電着板をセットした電着セルに少量の蒸留水を用いて移す。 23) 電着装置に電着セルをセットしDC 0.8Aで2時間通電する。 24) 電着セルを取りはずす前にアンモニア水2滴を加え1分間通電する。	プルトニウム、トリウム、ウラン等が有機相に抽出される。 11) 11), 12) の操作を2度繰返し、トリウムを完全に除去する。 13) 13), 14) の操作を3度繰返す。プルトニウムは水相へ逆抽出される。 15) 有機相を貯留する場合は水で十分洗浄（酸を除く）後、定められた容器に入れる。燃焼処理や蒸発処理を行ったり水と共に排出してはならない。 16) 過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また0.5ml以上加えないこと。 21) pH2にする。

操 作	備 考
25) 電着装置から電着セルを取りはずし、電解液を捨てる。セル内を水道流水で洗浄したのち、電着板を取りはずす。	25) この操作は手早く行なう。
26) 電着板を蒸留水で洗いドライヤーで乾燥した後、電気ヒーター上で10分間加熱焼付けを行なう。	26) 電着面に指等が触れない様、十分注意して行なう。
27) 電着試料は、シリコン半導体検出器で測定する。	27) α 線スペクトル自動解析装置の取扱い説明書に従う。

6. 計 算

$${}^{238,239,240}\text{Pu}(\mu\text{Ci}/\text{cm}^3) A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}} \times K \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{W} \times 10^{-6}$$

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

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

A : Pu-238, 239, 240 放射能濃度 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)

σ_A : Pu-238, 239, 240 放射能濃度誤差 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)

K : スパイクした Pu-242 量 (dpm)

σ_K : スパイクした Pu-242 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-238, 239, 240 チャンネル計数値 (counts)

S_2 : 試料測定における Pu-242 チャンネル計数値 (counts)

B_1 : B.G 測定における Pu-238, 239, 240 チャンネル計数値 (counts)

B_2 : B.G 測定における Pu-242 チャンネル計数値 (counts)

Y : 回収率 (%)

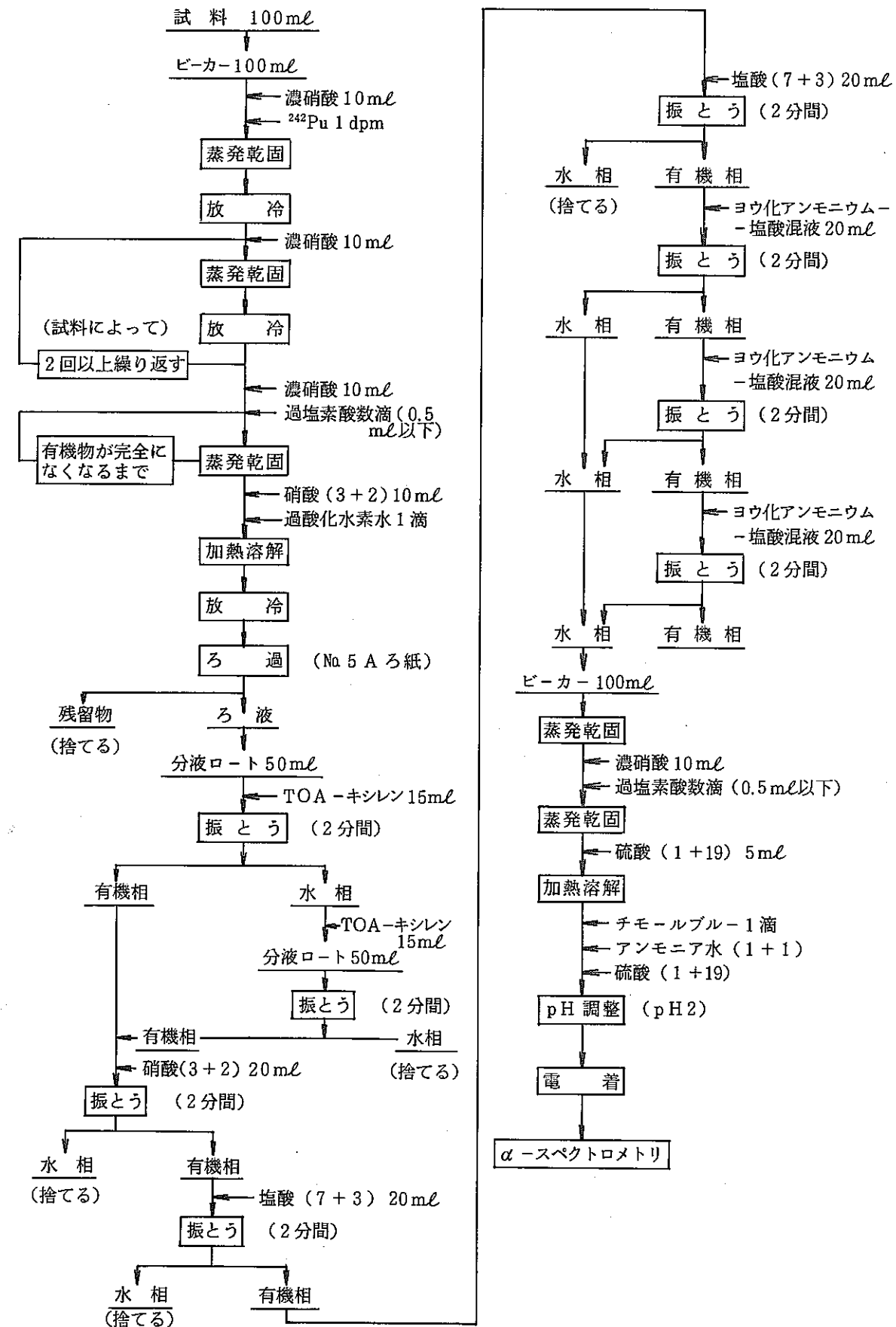
f : 計数効率 (%)

W : 試料量 (cm³)

7. 解説及び文献

- (1) 井上義和, 阪上正信; Journal of Radiation Research 11-2, 98~106 (1970)
- (2) Narton 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. IA-21)

8. 工程図



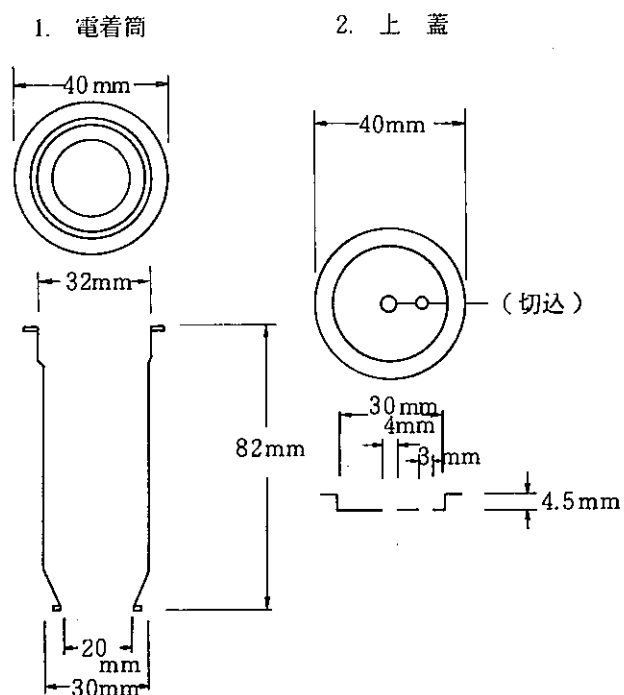


図1 電着セル

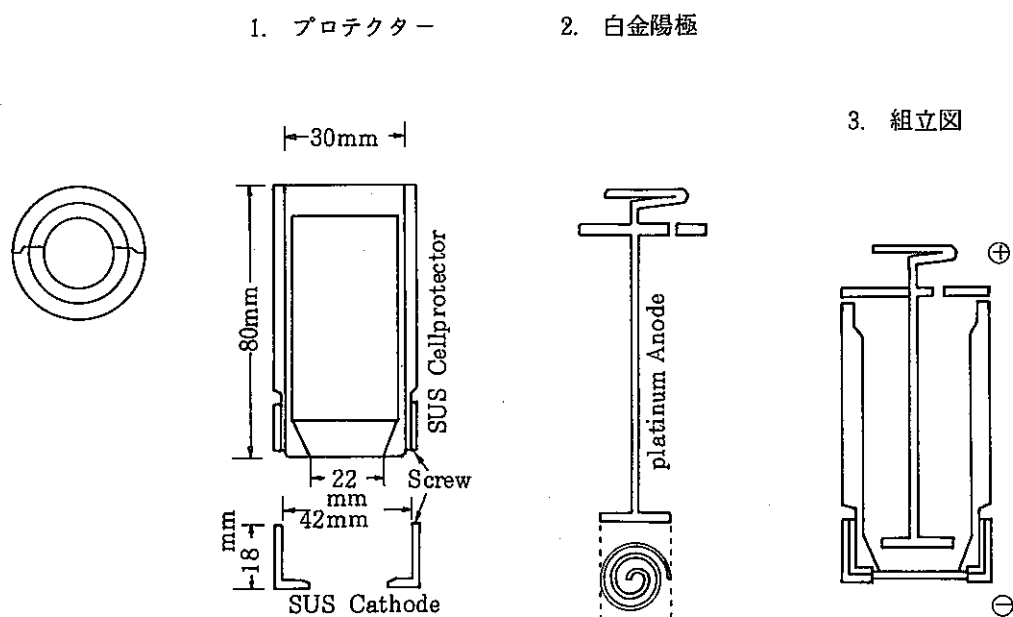


図2 電着セルプロテクターと白金電極

排水中のアメリシウム分析法

1. 要 旨

試料を鉄共沈し硝酸系、塩酸系イオン交換法により、プルトニウム、ウラン、トリウム等を除去し、さらにアルコールイオン交換法で希土類元素とアメリシウムを分離して、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 線波高分析装置で測定し定量する。

2. 適用範囲および精度

本法はアメリシウムの濃度が $1 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ 以上の試料に適用する。この場合の計測時間は15時間、信頼度99.73%である。

3. 試薬および装置

- 1) ^{244}Cm 標準溶液；1 dpm/ml 程度のものを用いる。
- 2) Fe 担体 (10 mg/ml)； $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 12.1 g を水で溶解し、250 ml とする。
- 3) 濃硝酸
- 4) 硝酸 (3 + 2)
- 5) 塩酸 (10 + 3)
- 6) 過酸化水素水
- 7) 過塩素酸
- 8) アンモニア水, (1 + 100)
- 9) メタノール (特級)
- 10) 1 M- HNO_3 ・93%- CH_3OH ；硝酸 18.1 ml をメタノールで 250 ml とする。使用の都度調製する。
- 11) 0.1 M- HCl ・0.5 M- NH_4SCN ・80%- CH_3OH ・ H_2O ；チオシアン酸アンモニウム 10 g をメタノール 200 ml で溶かし、塩酸 2 ml を加え水で 250 ml にする。使用の都度調製する。
- 12) 1.5 M- HCl ・86%- CH_3OH ；塩酸 31.3 ml をメタノールで 250 ml とする。使用の都度調製する。
- 13) 硫酸 (1 + 19)
- 14) チモールブルー指示薬；チモールブルー 100 mg をエタノール 20 ml に溶解し水で 100 ml にする。
- 15) 陰イオン交換樹脂
 - (1) 硝酸系、塩酸系イオン交換；ダイヤイオン SA#100 (100~200 mesh Cl 形あるいは Dowex 1×8 (100~200 mesh Cl 形), または BIO・RAD 1×8 (100~200 mesh Cl

形)を次のようにコンディショニングする。

- (i) 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。上澄みをデカンテーションにより除く。
 - (ii) 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。
 - (iii) 1 ℓ の水を加えてよく攪拌する。上澄みをデカンテーションにより除く。
 - (iv) 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。
 - (v) (i) の要領で上澄みが中性になるまで樹脂を水洗する。
 - (vi) 水に浸したまま保存する。
 - (vii) 使用直前に樹脂 5 ml を図 1 のカラムにつめ、水 10 CV, 硝酸 (3 + 2) 10 CV, 塩酸系の場合は塩酸 (10 + 3) を 10 CV 流す。
- (2) アルコール陰イオン交換; Dowex 1 × 4 (100~200 mesh Cl 形) または BIO・RAD 1 × 4 (100~200 mesh Cl 形) を次のようにコンディショニングする。
- (i) 樹脂を水に浸し一昼夜放置後、上澄みをデカンテーションする。
 - (ii) 1 M-HNO₃ を加えよく攪拌し、上澄みをデカンテーションする。これを 3~4 回くり返す。
 - (iii) 1 M-HNO₃・93% -CH₃OH 混合液を加えよく攪拌しデカンテーションする。これを 3~4 回くり返したのち、この混合液中に保存する。
 - (iv) 使用直前に樹脂 1 × 4 4.5 ml を図 2 のカラムにつめ 1 M-HNO₃・93% -CH₃OH 溶液 10 CV をマイクロチューブポンプを用い流速約 0.5 ml/min で流す。
- 16) イオン交換カラム: 図 1, 図 2
- 17) マイクロチューブポンプ
- 18) 電着セル: 図 3
- 19) 電着板: 直径 24.5 mm, 厚さ 1 mm SUS-304 ステンレス, 希硝酸で煮沸洗浄しておく。
- 20) 電着装置: 1 A 程度の電流が流せるもの。
- 21) α線波高分析装置

4. 安 全

- 1) アルコールイオン交換の洗浄液には、メタノールやチオシアン酸アンモニウムが含まれているので、硝酸などの酸化試薬と不用意に混合加熱すると爆発の恐れがある。分解処理を必要とする場合は、次の方法で分解する。
 - (1) ビーカー 500 ml に濃硝酸 100 ml と過酸化水素水 10 ml を加え軽く加温する。
 - (2) 攪拌しながら、このメタノール・チオシアン酸アンモニウム混液を一滴ずつ加え分解させる。

- 2) アルコール硝酸溶液を調整する際は十分冷却し、硝酸によるアルコール酸化を抑制する。アルコール酸化が起きるとアルデヒド、NOX等が発生するので換気に注意する。
- 3) アルコールを蒸発させる際は換気などに十分注意する。
- 4) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意する。
- 5) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 6) 汚染の恐れのある作業については、ゴム手袋を着用し慎重に行なうこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料をコニカルビーカーに取り ^{244}Cm 約 1 dpm, Fe 担体 10mg, 濃硝酸数 ml を加える。	1) 試料をよく振りまぜてから採取すること。
2) サンドバス上で煮沸させる。	2) 炭酸ガスを完全に追い出す。
3) 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。沈殿が生じたのち加温熟成する。	3) 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。
4) ろ紙 (5A) で沈殿をろ過し、ろ液はコニカルビーカーに受ける。	4) 沈殿及びコニカルビーカーは微アンモニア水 (炭酸ガスを追い出したもの) で洗浄し、ろ液に合せる。
5) ろ液に濃硝酸を適量加え、pH 4 以下としたのち、再び Fe 担体 10mg を加え、3), 4) と同様に操作する。沈殿を 4) の沈殿に合せる。	
6) 沈殿を温硝酸 (3+2) 10ml で溶かす。ろ液を 100ml ビーカーに受ける。	6) Th, Pu が微量の場合は、6), 7) の硝酸を塩酸 (10+3) に変えて操作し、8), 9), 10) の操作を省略しても良い。
7) ろ紙を温硝酸 (3+2) 10ml で 2 回洗う。洗液は 6) のろ液に合せる。	
8) この溶液をあらかじめ調整してある陰イオン交換カラムに流速 2.0 ml/min 以下で通す。	
9) 硝酸 (3+2) を 10 CV 流し、流出液をビーカーに受け蒸発乾固する。	9) Th, Pu が吸着し、Am は吸着されない。
10) 塩酸 (10+3) 15ml で加熱溶解する。	
11) この溶液をあらかじめ調整してある陰イオン交換カラムに流速 2.0 ml/min 以下で通す。	11) あらたに調整したカラムを使用する。
12) 塩酸 (10+3) を 10 CV 流し、流出液をビーカーに受け蒸発乾固する。	12) Fe, U が吸着し、Am は吸着されない。

操 作	備 考
13) 濃硝酸で溶解後、過塩素酸数滴を加え、白煙が生じなくなるまで有機物分解を行なう。 14) 硝酸少量で加熱溶解し、軽く乾固させる。 15) 硝酸 1 ml を加え加温溶解する。 16) 放冷後メタノール 12.6 ml を加え、よく攪拌する。 17) あらかじめ調整してあるアルコール陰イオン交換カラムにこの溶液を流速約 0.5 ml/min で流す。	13) 希土類元素が、微量の場合は、14)～22) の操作を省略しても良い。 17) イオン交換樹脂 (1×4) は 1 M・HNO ₃ - 93% CH ₃ OH で調整する。イオン交換の流速はマイクロチューブポンプを用いて約 0.5 ml/min 一定とする。
18) 1 M・HNO ₃ - 93%・CH ₃ OH 溶液で 3 CV 洗浄する。洗浄液は捨てる。	18) Am が吸着する。
19) 0.1 M・HCl - 0.5 M・NH ₄ SCN - 80%・CH ₃ OH・H ₂ O 溶液で 10 CV 洗浄する。洗浄液はすてる。	19) 希土類を除去する
20) 1 M・HNO ₃ - 93%・CH ₃ OH 溶液で 4 CV 洗浄する。洗浄液は捨てる。	20) チオシアン酸イオンを完全に除去する。
21) 1.5 M・HCl - 86%・CH ₃ OH 溶液を 8 CV 以上流しアメリシウムを溶離し、100 ml ビーカーに受け蒸発乾固させる。	21) 引火源のないフード内で、防爆型ホットプレートを用いて加温する。
22) 濃硝酸で溶解後、過塩素酸数滴を加え、白煙が生じなくなるまで有機物分解を行う。	
23) 硫酸 (1 + 19) 5 ml を加え、加熱溶解する。	
24) チモールブルー指示薬を 1 滴加える。	
25) チモールブルーの赤色が黄変するまで、よく攪拌しながらアンモニア水 (1 + 1) を滴下する。	
26) 硫酸 (1 + 19) をよく攪拌しながら 3 滴加える。	26) pH 2 にする。
27) 電着板をセットした電着セルに少量の水を用いて移す。	
28) 電着装置に電着セルをセットし DC 0.8 A で 2 時間通電する。	
29) 電着セルを取りはずす前にアンモニア水 2 滴を加え 1 分間通電する。	
30) 電着装置から電着セルを取りはずし、電解液を捨てる。セル内を水道流水で十分洗浄したのち、電着板を取りはずす。	30) この操作は手早く行なう。

操 作	備 考
31) 電着板を蒸留水でよく洗いドライヤーで乾燥した後、 電気ヒーター上で10分間加熱焼付けを行なう。	31) 電着面に指等が触れない様、十 分注意して行なう。
32) 電着試料は、シリコン半導体検出器で測定する。	32) α線スペクトル自動解析装置の 取扱説明書に従う。

6. 計 算

$$\text{アメリカシウム濃度 } (\mu\text{Ci}/\text{cm}^3) A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}} \times K \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{W} \times 10^{-6}$$

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

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

A : アメリカシウム放射能濃度 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)

σ_A : アメリカシウム放射能濃度の誤差 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)

K : スパイクした Cm-244 量 (dpm)

σ_K : スパイクした Cm-244 量誤差 (dpm)

t : 試料測定時間 (min)

t_b : B・G 測定時間 (min)

S_1 : 試料測定におけるアメリカシウムチャンネル計数値 (counts)

S_2 : 試料測定における Cm-244 チャンネル計数値 (counts)

B_1 : B・G測定におけるアメリカシウムチャンネル計数値 (counts)

B_2 : B・G測定における Cm-244 チャンネル計数値 (counts)

Y : 回収率 (%)

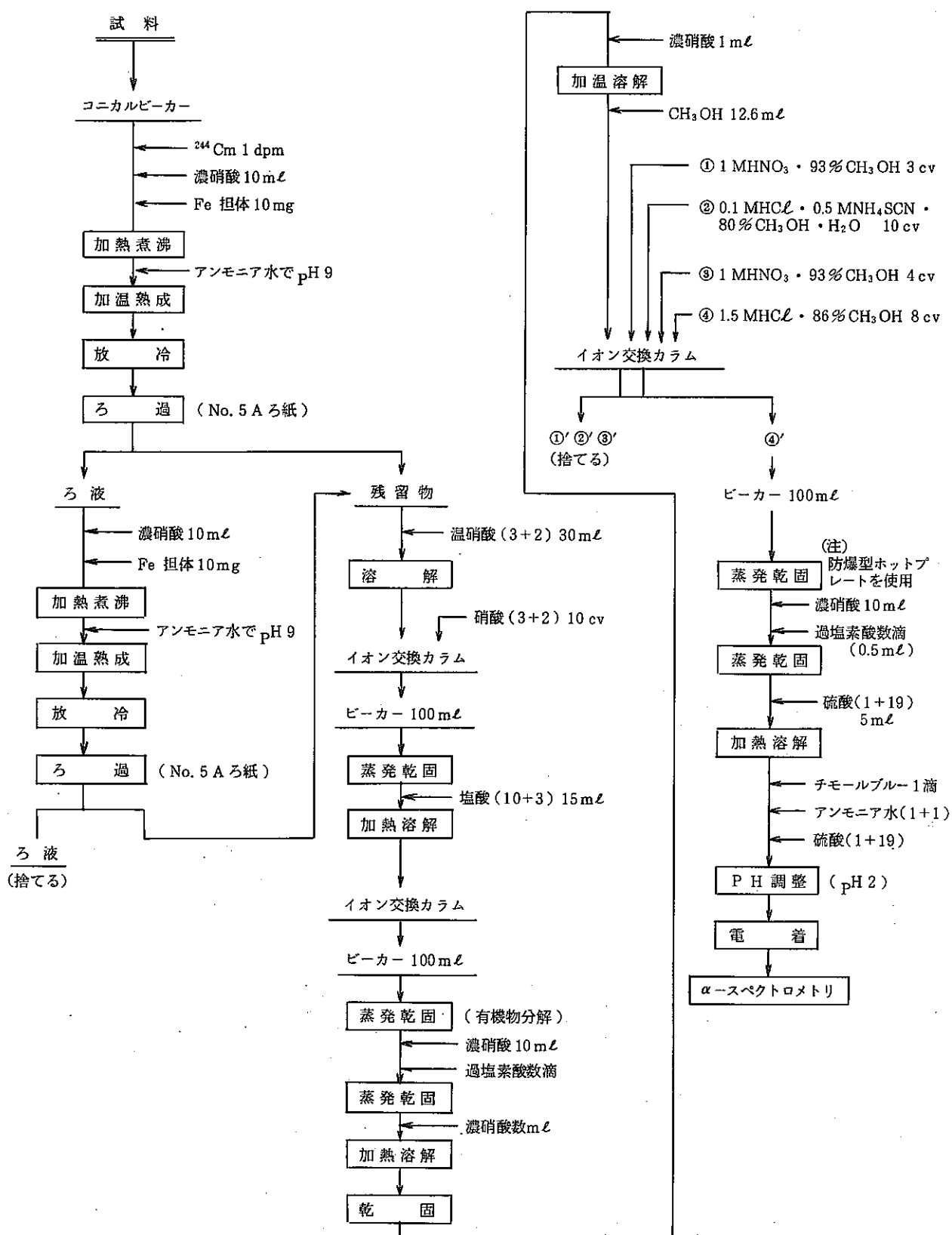
f : 計数効率 (%)

W : 試料量 (cm^3)

7. 解説および文献

- (1) John Hines, M.A. Wahlgren, Francis Lawless. UAC-6934.
TID-17625 (1962) Ion exchange separation of Actinides with
Nitric Acid - Methanol and with EDTA P 247~265
- (2) 大和愛司; IAEA-MONACO 海洋研究所留学報告 (1979), 動力炉核燃料開発事業団

8. 工程图



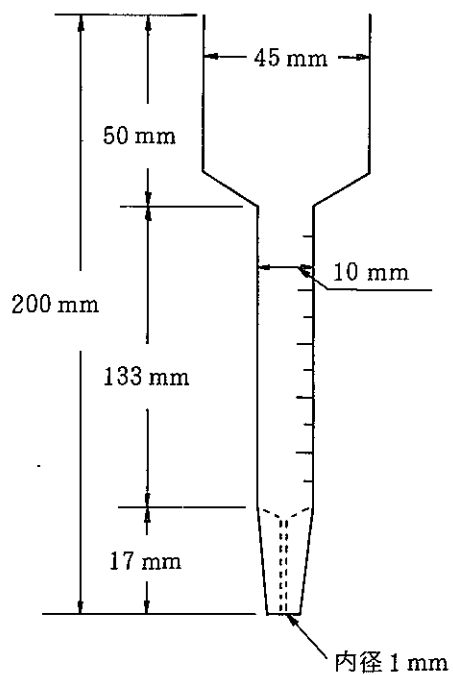


図1 イオン交換カラム

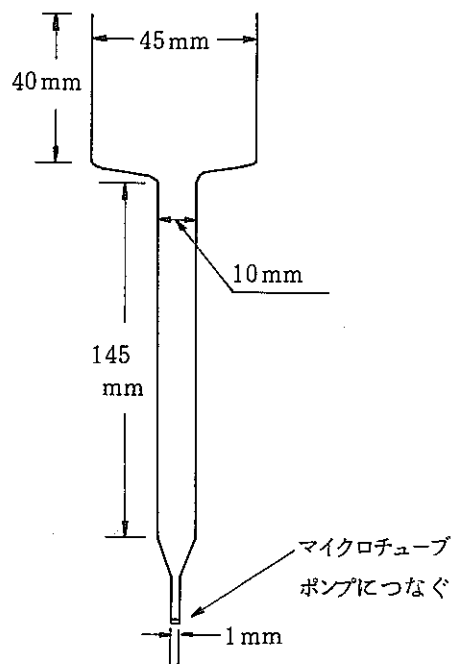


図2 イオン交換カラム

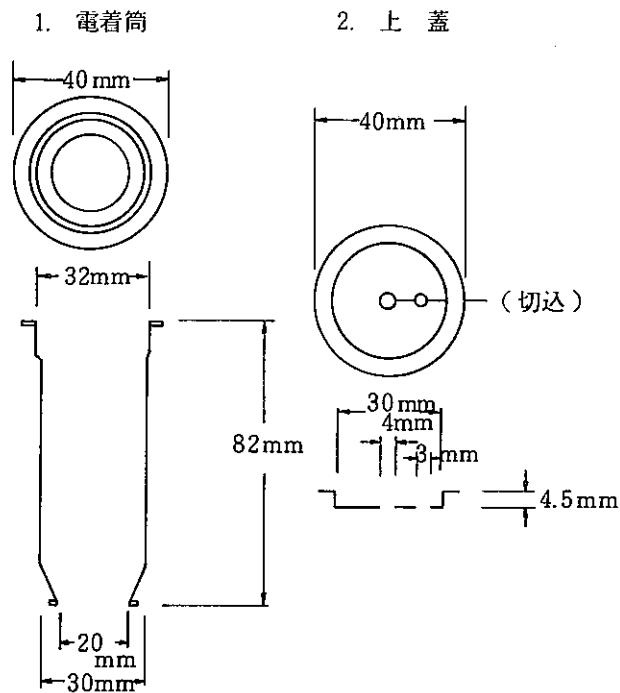


図3 電着セル

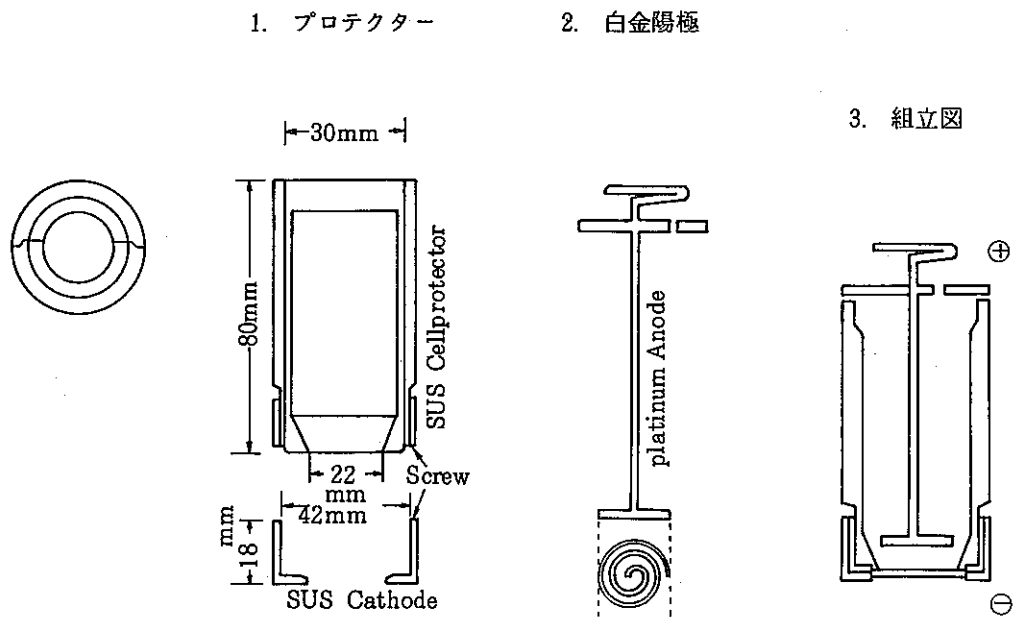


図4 電着セルプロテクターと白金電極

排水中のpH測定法

1. 要 旨

水溶液中の水素イオン濃度〔H⁺〕の逆数の対数をその溶液のpHという。

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = -\log [\text{H}^+]$$

ここでは、ガラス電極 pH メーターによる測定法について記載する。

2. 適用範囲

0℃～95℃の水溶液に適用する。

3. 装 置

pH メーター, ろ紙, 温度計

4. 安 全

汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 電源スイッチを入れ数分待つ。 2) 中性リン酸塩標準液に電極を入れ ZERO. ADJつまみを押して6.86(25℃)に合わせたのち、次に水洗後フタル酸塩標準液に電極を入れ SENS. ADJつまみを押して4.01(25℃)に合わせる。以上の操作を合うまで繰り返す行う。 3) ガラス電極(複合電極)は水で洗い、ろ紙で静かにふきとる。 4) 電極の先端を試料水中に浸し pH 値を読みとる。	2) フタル酸塩標準液 4.01(25℃)とホウ酸塩標準液 9.18(25℃)は測定する試料によって使いわけ。 3) 電極の汚れのはなはだしい場合には、ガラス電極を塩酸(1+20)に。2時間以上浸したのち水で洗って清浄する。 4) 測定後は電極の先端を水で浸しておく。

6. 解説および文献

標準液 ガラス電極による測定では、実用上の便宜のため表1に示す標準液を用いる。

表1 標準液の名称と組成

名 称	組 成
シュウ塩素標準液	0.05 mol/ℓ四シュウ酸カリウム $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液
フタル酸塩標準液	0.05 mol/ℓフタル酸水素カリウム $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$ 水溶液
中性リン酸塩標準液	0.025 mol/ℓリン酸一カリウム KH_2PO_4 - 0.025 mol/ℓリン酸二ナトリウム Na_2HPO_4 水溶液
ホウ酸塩標準液	0.01 mol/ℓホウ酸ナトリウム (ホウ砂) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 水溶液
炭酸塩標準液	0.025 mol/ℓ炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 - 0.025 mol/ℓ炭酸ナトリウム Na_2CO_3 水溶液

これらの水溶液の各温度における pH の実用上の値を表2に示す。表2に記載されていない温度における pH は、なだらかに補間した値を用いることができる。

表2 標準液の各温度における pH

温度℃	標 準 液				
	シュウ酸塩	フタル酸塩	中性リン酸塩	ホウ酸塩	炭酸塩(注)
0	1.67	4.01	6.98	9.46	10.32
5	1.67	4.01	6.95	9.39	(10.25)
10	1.67	4.00	6.92	9.33	10.18
15	1.67	4.00	6.90	9.27	(10.12)
20	1.68	4.00	6.88	9.22	(10.07)
25	1.68	4.01	6.86	9.18	10.02
30	1.69	4.01	6.85	9.14	(9.97)
35	1.69	4.02	6.84	9.10	(9.93)
38	-	-	-	-	9.91
40	1.70	4.03	6.84	9.07	-
45	1.70	4.04	6.83	9.04	-
50	1.71	4.06	6.83	9.01	-
55	1.72	4.08	6.84	8.99	-
60	1.73	4.10	6.84	8.96	-
70	1.74	4.12	6.85	8.93	-
80	1.77	4.16	6.86	8.89	-
90	1.80	4.20	6.88	8.85	-
95	1.81	4.23	6.89	8.83	-

(注) カッコ内の値は、2次補間値を示す。

備考 特殊な pH 測定の場合には、この表の値を用いなくてもよい。

7. 文 献

- 1) 工業用水試験方法 JIS K 0101
- 2) pH 測定方法 JIS Z 8802
- 3) 水の分析, 日本化学会北海道支部
- 4) 工場排水試験方法 JIS 0102

排水中の懸濁物質 (SS) 分析法

1. 要 旨

ろ過又は遠心分離によって分離される物質を懸濁物質といい重量既知のグラスファイバーフィルターペーパー (G.F.P) でろ過した後 105～110℃で2時間乾燥し放冷後重量を測定して、前後の差から懸濁物質の量を求める。

2. 適用範囲および精度

一般の排水で2mm目のふるいを通過した材料を用い定量下限は5mgである。

3. 試薬および装置

- (1) 東洋ろ紙 GS-25 相当品の G.F.P
- (2) ろ過器
- (3) 真空ポンプ
- (4) 天 秤
- (5) 乾燥器

4. 安 全

汚染の恐れのある作業については、ゴム手袋を着用し慎重に行うこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) GS-25 の G.F.P をろ過器の支持板上に固定する。 2) 真空ポンプのスイッチを入れる。 3) 適量の試料を注ぎ入れて吸引ろ過する。	1) あらかじめ水洗後 105～110℃で、2 時間乾燥して重量を測定したもの。 3) 乾燥後の懸濁物質量が 5 mg 以上になるよう試料をとる。普通 200 ml で十分である。ただしろ過しにくい試料では、メスシリンダで 10 ml ずつを順次に液がろ過され終る寸前に加える

操 作	備 考
4) 吸引しながら容器およびろ過器の壁の付着した懸濁物質を適量の蒸留水でG.F.P上に洗い落す。 5) G.F.Pをろ過器から取りはずして試料皿の上に移し乾燥器で105～110℃で2時間乾燥する。 6) 乾燥後デシケータ中で1時間放冷して重さをはかり、ろ過前後の差から懸濁物質の量を求める。	過速度がきわめて遅くなったら採取を止め、そのときまでの合計量を試料量とする。 4) 水分はできるだけ吸引する。 5) G.F.Pを取りはずす時G.F.Pの懸濁物質が飛散しない様に注意する。

6. 計 算

次式によって懸濁物質の濃度 (mg/ℓ) を求める。

$$S = (a - b) \times \frac{1000}{V} \quad (\text{mg}/\ell)$$

ここに、

S : 懸濁物質の濃度 (mg/ℓ)

a : ろ過乾燥後のろ紙及び懸濁物質の重さ (mg)

b : ろ過前のろ紙の重さ (mg)

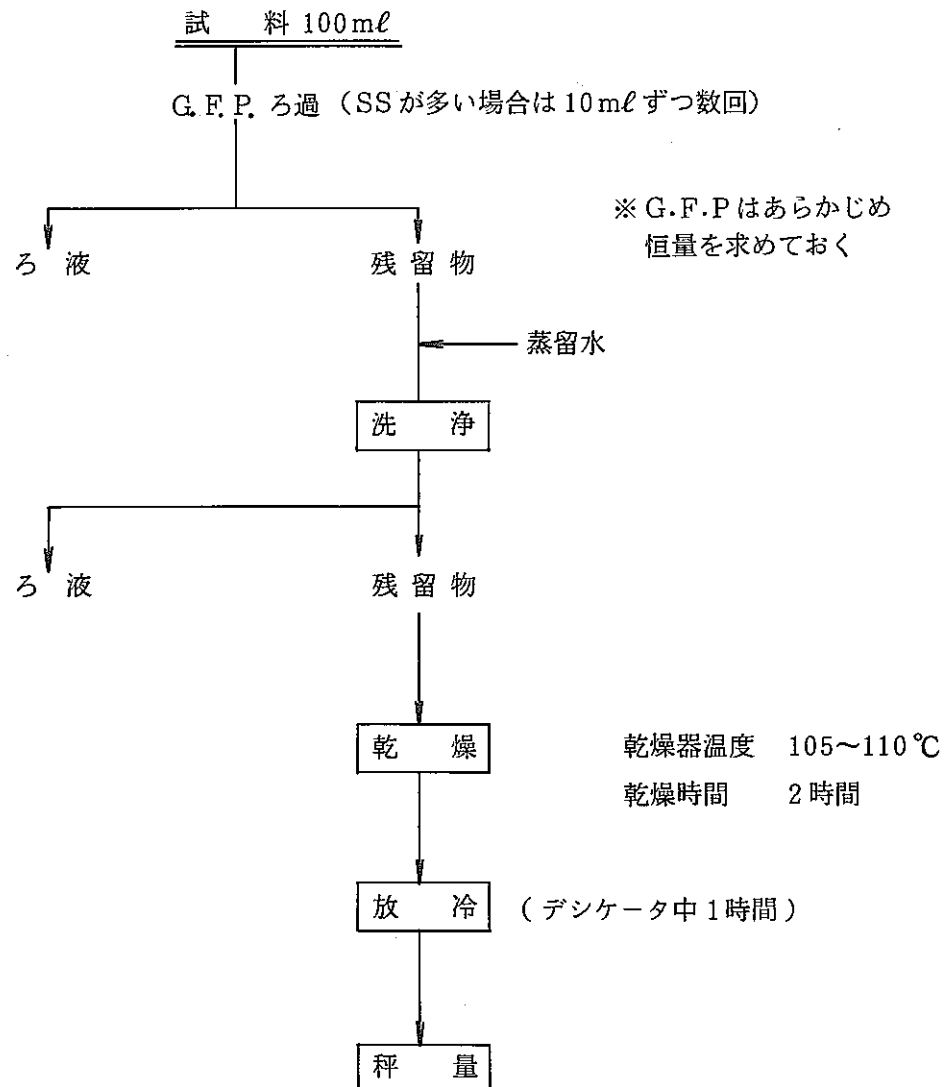
V : 検水量 (ml)

7. 解説と文献

油脂、グリース、ワックスなどを多量に含む試料水では、これらの物質の一部が懸濁物質として定量される。油脂類を除いた懸濁物質を定量したい場合は、ろ過、乾燥後重さをはかり終えたろ紙にヘキサン10 mlずつ数回注ぎ入れて油脂類を洗い出したのち乾燥し、再び重さをはかる。

1) 工場排水試験方法 JIS K 0102

8. 工程図



排水中の化学的酸素要求量分析法(CODMn)

[100℃における過マンガン酸カリウム消費適定法]

1. 要 旨

酸素消費量は、排水中の被酸化物質、主として有機物によって消費される酸素の量である。

試料に過マンガン酸カリウムの一定過剰量を加え、一定時間加熱反応させたのちに消費された過マンガン酸カリウムの量から酸素量を求める方法である。

2. 適用範囲および精度

本法は一般の排水に適用し、下限のCOD値は10mg/ℓである。

3. 試薬および装置

- 1) 硫酸(1+2)；水2容に硫酸1容をかき混ぜながら徐々に加えたのちうすい紅色を呈するまで過マンガン酸カリウム溶液(0.5w/v%)を加える。
- 2) 硫酸銀；めのう乳ばちでよくすりつぶす。
- 3) N/40しゅう酸ナトリウム溶液(標定用)；しゅう酸ナトリウム(標準試薬)をあらかじめ150～200℃で40～60分間加熱し硫酸デシケータ中で放冷したのち、しゅう酸ナトリウム100%に対し1.675gを正しくはかりとり、水に溶かしてメスフラスコ1ℓに入れ、水を標線まで加える。この溶液1mℓは0.2mgOに相当する。
- 4) N/40過マンガン酸カリウム溶液；過マンガン酸カリウム0.8gをフラスコにとり水約1100mℓに溶かし、1～2時間静かに煮沸し、一夜暗所に放置したのち、上澄み液をガラスろ過器(ブフナー漏斗形)3G4でろ過する(前後に水洗しない)。これを30分間蒸気洗浄した着色びんに入れ、暗所に保存する。

標定；水100mℓを三角フラスコ300mℓにとり、硫酸(1+2)10mℓを加え、これにN/40しゅう酸ナトリウム溶液(標定用)10mℓを正しく加え、60～80℃に保ちながらこのN/40過マンガン酸カリウム溶液で滴定する。

別に水100mℓに硫酸(1+2)10mℓを加えたものについて空試験を行なって補正する。補正したmℓ数(x)から次式によってN/40過マンガン酸カリウム溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = \frac{10}{x}$$

- 5) ウォータバス
- 6) 自動ビュレッド；白色・褐色のもの各1台

4. 安 全

- 1) 酸類，アルカリ類の皮ふ，眼への飛散及び濃厚ガスの吸入等のないように注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業については，ゴム手袋を着用し，慎重に行うこと。
- 4) 過マンガン酸カリウムの粉体は爆発，発熱，発火の可能性があるので，みだりに強く刺激を与えてはならない。また，有機物，還元剤の混入に注意する。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料適量を 200 ml コニカルビーカーに分取し，蒸留水を加えて 100 ml とする。	1) 試料量は，沸騰水浴中で 30 分間反応後の残留 N/40 過マンガン酸カリウム溶液が添加量の 1/2 以上残るよう採取すれば良い。
2) 硫酸 (1 + 2) 10 ml と硫酸銀の粉末 1 g を加え激しく振り混ぜて数分間放置する。	2) 普通の排水では 1 g の硫酸銀を加えておけば充分であるが，とくに塩素イオンが多量に共存する場合には硫酸銀の添加量を増す必要がある。
3) N/40 過マンガン酸カリウム溶液 10 ml を正しく加えて沸騰水浴中にフラスコを入れ 30 分間加熱する。	3) 沸騰水浴の水面は，つねに試料水面よりも上部にあるようにする。
4) しゅう酸ナトリウム溶液 (N/40) 10 ml を正しく加える。	4) しゅう酸ナトリウムを加えてから明らかに上澄液が透明になるまで数分かかるものもある。
5) 60～80℃に保ちながら N/40 過マンガン酸カリウム溶液で逆滴定して液の色がうすい紅色を呈する点を終点とする。	5) 沸騰水浴にもどし温度を保つ。
6) 別に同一条件で空試験を行なう。	6) 空試験は蒸留水 100 ml に硫酸，硫酸銀を加えて行なう。

6. 計 算

次式によって過マンガン酸カリウムによる酸素消費量の濃度 (mgO/ℓ) を算出する。

$$\text{COD}_{\text{Mn}} = (a - b) \times f \times \frac{1000}{V} \times 0.2$$

ここに,

COD_{Mn} : 過マンガン酸カリウムによる酸素消費量の濃度 (mgO/ℓ)

a : 滴定に要した全 N/40 過マンガン酸カリウム溶液 ($\text{m}\ell$)

b : 空試験の滴定に要した N/40 過マンガン酸カリウム溶液 ($\text{m}\ell$)

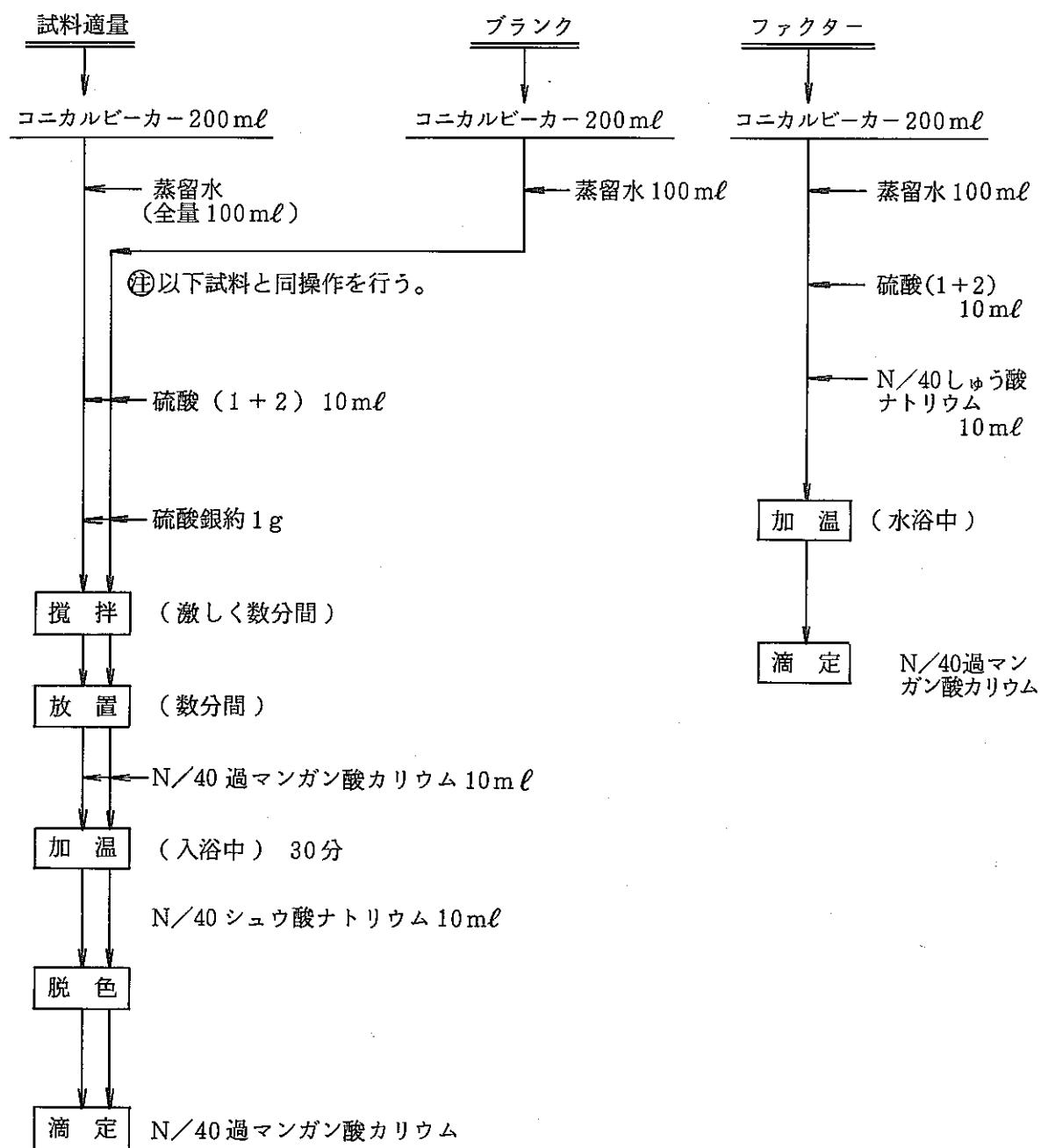
f : N/40 過マンガン酸カリウム溶液のファクター

V : 検水量 ($\text{m}\ell$)

7. 解説および文献

- 1) 200 mg の塩素イオンに対する硫酸銀の当量は 0.9 g である。塩素イオンが多く硫酸銀添加量を増した場合には、硫酸銀の表面が生成する塩化銀によって被覆されるため、塩素イオンと反応しにくいので、十分に振り混ぜる必要がある。
- 2) 一般に塩素イオンと当量以上の硫酸銀が存在しても、酸素消費量の値には影響を与えない。塩素イオンに対応して添加する硫酸銀量を増した場合には、おのおの硫酸銀量に対する空試験値を求めて補正しなければならない。
- 3) 排水中の有機物、とくに炭素質の有機物は酸化されやすいが、窒素質の有機物は酸化されにくい。また亜硝酸塩、硫化物なども酸化される。したがって分析は、試料採取後ただちに行なわなければならない。
- 4) COD_{Mn} 値が $10 \text{ mg}/\ell$ 以下の場合は検水 $100 \text{ m}\ell$ を用いて試験操作を行い、得られた結果をそのまま表示する。JIS 規格に基づく COD_{Mn} 測定の本質的定量下限は $10 \text{ mg}/\ell$ と考えられており、これ以下では酸化率が通常より若干高くなることが予想されるが、補正は難しいのでそのまま表示する慣例になっている。行政上の COD_{Mn} 定量下限は $0.1 \text{ mg}/\ell$ とされていることも注目に値する。
- 5) COD は酸化剤の濃度を変えないで試料を薄めた場合と試料水を薄めないで酸化剤の濃度を上げた場合とでは、値が同じようにならないのが普通である。
- 6) 新版水の分析 日本分析学会北海道支部
- 7) 工場排水試験方法 JIS K 0102

8. 工程図



排水中の生物化学的酸素消費量(BOD)分析法 〔ウインクラーアジ化ナトリウム変法〕

1. 要 旨

- 1) 試料水中に存在する有機物が生物化学的に分解される間に消費する酸素の量を求める。これは5日間試料水を一定温度20℃で密閉容器中に保った場合の溶存酸素の減少量で表わし、試料水中の溶存酸素量以上に酸素を消費する場合には試料水を補強希釈水で適度に希釈して酸素消費量を求める。

溶存酸素の測定はウインクラーアジ化ナトリウム変法で行なう。硫酸マンガン溶液およびアルカリ性よう化カリウム-アジ化ナトリウム溶液（アジ化ナトリウムを添加して亜硝酸イオンの妨害を防ぐ）を加えて生ずる水酸化第一マンガンが溶存酸素によって酸化され水酸化第二マンガンとなり、これに硫酸を加えて酸性にすると、溶存酸素量に対応するよう素を遊離する。これをチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶存酸素を定量する方法である。

2. 適用範囲および分析精度

- 1) 有害金属、毒物が極端に多く、有機物の少ない排水にはむかない。多くのふ卵びんを用いかつ多くの希釈段階で試験を行なえば精度を高められるが、その場合でも信頼しうる値は有効数字2ケタ程度である。
- 2) この方法は、河川水、一般排水および下水中の溶存酸素の定量に適用し、亜硝酸イオン(NO_2^- として) $0.3 \text{ mg}/\ell$ 以上でも影響はなく、第一鉄イオン(Fe^{2+}) $1 \text{ mg}/\ell$ 以下は妨害しない。
妨害物質は、硫化物、亜硫酸イオン、酸化されやすい有機物などの還元性物質、残留塩素、第二鉄イオンなどの酸化性物質である。第二鉄イオンは試験操作中硫酸で酸性にする前にふっ化カリウム溶液（30 w/v %） 1 ml を加えれば、 $100 \sim 200 \text{ mg}/\ell$ あっても妨害を防ぐことができる。

3. 試薬および装置

- 1) 緩衝液（A液）；りん酸二カリウム 21.75 g，りん酸一カリウム 8.5 g，りん酸二ナトリウム（12水塩）44.6 g および塩化アンモニウム 1.7 g を水に溶かして1 ℓ とする。この緩衝液のpHは7.2である。
- 2) 硫酸マグネシウム溶液（B液）；硫酸マグネシウム（7水塩）22.5 gを水に溶かして1 ℓ とする。
- 3) 塩化カルシウム溶液（C液）；塩化カルシウム（無水）27.5 gを水に溶かし1 ℓ とする。
- 4) 塩化第二鉄溶液（D液）；塩化第二鉄（6水塩）0.25 gを水に溶かして1 ℓ とする。

- 5) 塩酸 (1 + 11)
- 6) 水酸化ナトリウム溶液 (4 w/v %) ; 水酸化ナトリウム 4 g を水に溶かして 100 ml とする。
- 7) N/40 亜硫酸ナトリウム溶液 ; 亜硫酸ナトリウム (無水) 1.6 g を溶かして 1 l とする。この溶液は不安定であるから、使用のつど作る。
- 8) よう化カリウム
- 9) でんぷん溶液 ; でんぷん 1 g を水約 10 ml と混ぜて熱水 100 ml 中に移す。約 1 分間煮沸したのち冷却静置し上澄を用いる。トルエン数滴を加えておく。
- 10) 硫酸マンガン溶液 ; 硫酸マンガン (4 水塩) 480 g を水に溶かし、不溶解分があればろ過したのち、水 1 l とする (この溶液の比重は 20℃ で 1.270 になるから結晶が不明の場合は、溶液の比重をはかるとよい)。この溶液は、酸性にしてよう化カリウム溶液を加えたとき、よう素を遊離してはならない。
- 11) アルカリ性よう化カリウム-アジ化ナトリウム溶液 ; 水酸化ナトリウム 500 g (または水酸化カリウム 700 g), よう化カリウム 150 g (またはよう化ナトリウム 135 g) およびアジ化ナトリウム 10 g をそれぞれ水に溶かして 1 l とし、かっ色びんに入れて暗所に保存する。この溶液は、酸性にしたときよう素を遊離してはならない。
- 12) ふっ化カリウム溶液 (30 w/v %) ; ふっ化カリウム (無水) 30 g を水に溶かして 100 ml とする。
- 13) N/40 よう素酸カリウム溶液 (標定用) ; よう素酸カリウム (標準試薬) を 120~140℃ で 2 時間乾燥し、硫酸デシケーター中で放冷したのち、KIO₃ 100 % に対し 0.2229 g を正しくはかりとり、水に溶かしてメスフラスコ 250 ml に入れ、水を標線まで加える。
- 14) N/40 チオ硫酸ナトリウム溶液 ; チオ硫酸ナトリウム (5 水塩) 6.5 g および炭酸ナトリウム (無水) 0.2 g をとり、炭酸を含まない水に溶かし、メスフラスコ 1 l に入れ、水を標線まで加え、イソアミルアルコール 2 ml を加え、よく振り混ぜて 2 日間放置する。

標定 N/40 よう素酸カリウム溶液 (標定用) 25 ml をピペットを用いて共栓付三角フラスコ 300 ml にとり、よう化カリウム 2 g および硫酸 (1 + 5) 5 ml を加え、ただちに栓をして静かに振り混ぜ、暗所に 5 分間放置したのち水 100 ml を加え、遊離したよう素をこの溶液で滴定し、溶液の黄色がうすくなってからでんぷん溶液 3 ml を加え、よう素でんぷんの青が消えるまで滴定を続ける。別に同一条件で空試験を行なって補正する。補正した ml 数(x)から次式によってファクター(f)を算出する。

$$f = \frac{25}{x}$$

- 15) 希釈水 ; 水温をできるだけ 20℃ 近くに調節し、ばっ気して溶存酸素を飽和させておく。つぎにこれを適当なびんにとり、上記 A 液、B 液、C 液、D 液のおのおのを水 1 l 当り 1 ml ず

つ加えて希釈水とする（このときの pH は 7.2 である。7.2 を示さないときはアルカリまたは酸を加えて pH 7.2 に調節する）。これをふ卵びんに詰めて希釈検水と共に恒温そうに 5 日間放置し、5 日後の希釈水の溶存酸素をはかる。通常恒温そうに入れる前の希釈水と、5 日後の希釈水に対する N/40 チオ硫酸ナトリウム溶液の滴定値が、希釈水 200 ml につき 0.2 ml 未満の差であればよい。

滴定値の差が 0.2 ml をこえても、希釈検水に対する滴定値から差し引いてはならない。試料が希釈されすぎているときと、適度の希釈では、その中で進行している生物化学反応の速度が異なるためである。

- 16) 植種希釈水⁽¹⁾；植種を行なう場合⁽²⁾は、希釈水 1 l に対し、室温に 24～36 時間放置した沈殿下水の上澄み液⁽³⁾の場合は 5～10 ml，河川水⁽⁴⁾の場合は 10～50 ml，土壤抽出液⁽⁵⁾の場合は 20～30 ml を加えるのが適当⁽⁶⁾である。また、植種希釈水は使用当日調製する。

注⁽¹⁾ 検水に生物（好気性細菌，微生物）が存在しない場合，あるいはじゅうぶんに生存していない場合には，希釈水に生物を添加したものをを用いる。これを植種希釈水という。

注⁽²⁾ 植種物質には家庭生下水がよく用いられる。新鮮な生下水を 20℃（または室温）に 24～36 時間放置したのち，その上澄み液を用いる。汚水中に硝化生物（アンモニウムイオンおよび亜硝酸イオンを酸化する生物）の多いものや，じゅうぶんな生物化学的平衡を有していない新鮮な汚水は好ましくない。

希釈水に植種したときは植種補正を行なわねばならない。この場合，恒温そうに入れる前の植種希釈水の溶存酸素と 5 日後の植種希釈水の溶存酸素をはかって，植種希釈水の 5 日間の溶存酸素消費量を求めて，この値を補正に用いることはできない。植種物質が非常に希薄な状態になっていると，正常な生物化学反応が進行しない。このような場合にはつぎのように操作する。

植種に用いた植種物質を希釈水で適当に希釈して，数個の希釈植種液を調製する。ついで恒温そうに入れる前の希釈植種液の溶存酸素量（ B_1 ）を測定する。希釈検水と共に恒温そうに 5 日間放置し，希釈植種液の溶存酸素量（ B_2 ）を測定する。

$$\frac{B_1 - B_2}{B_1} \times 100 \text{ が } 40 \sim 70\% \text{ の範囲内にあるものを選び，植種補正值として}$$

$(B_1 - B_2) \times f$ を用いる。

注⁽³⁾ 下水を植種に用いた場合正常な BOD を示さない検水には土壤抽出液あるいは試験室においてとくにこの検水に適する生物の培養液などを用いる。

注⁽⁴⁾ 常時排水（この検水）の放流を受けている河川の放流地点から相当下流の河川水を植種に用いると良好な結果を得ることができる。たとえ排水中に一般的には有害と考えられている物質が多量に共存しても，この排水の放流を受けている河川，湖沼などには，その排水を浄化する特殊な生物相が発達していることが多いので，このような排水の試験に一般

下水を用いることは不適當である。

注⁽⁵⁾ 土壌（植物の生育している土壌）約 200g を水 2 ℓ 中に加えてかき混ぜたのち、その上澄み液を用いる。

注⁽⁶⁾ 植種物質の量は、植種された希釈水中において、植種物質が示す 5 日間の BOD が 0.6 mg/ℓ 以上であることが必要である。

17) ふ卵びん ; 正確に容量のわかっている細口共栓付ガラスびん 100～300ml。(栓を約 45° に切り落したものを)をあらかじめクロム酸・硫酸混液に浸し、水でじゅうぶんに洗い乾燥しておく。

18) 水 槽 ; 20 ± 1℃に調節されているもの。希釈検水中のそう(藻)類による炭素同化作用を防ぐために、日光をしゃ断しておく。

19) 2 ℓメスシリンダー及びサイホン

20) 50 ml 自動ビューレット

4. 安 全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。
- 4) アジ化ナトリウムの取扱いに当ってはみだりに刺激を与えてはならない。爆発の可能性がある。アジ化ナトリウムは冷暗所に保管する。

5. 分析操作

操 作	備 考
(試料の前処理) 試料が酸性あるいはアルカリ性の場合、残留塩素など酸化性物質を含む場合、溶存酸素あるいは溶存気体が過飽和である場合には、つぎの前処理を行なう。 1) アルカリまたは酸を含有する試料；塩素（1 + 1）または水酸化ナトリウム溶液（4 w/v %）により試料の pH を約 7.0 に中和する。 2) 残留塩素を含有する試料；あらかじめ検水 100 ml ～ 1 ℓ にヨウ化カリウム 1 g を加え、残留塩素により遊離したよう素をでんぶん溶液を指示薬として N/40 亜硫酸ナトリウム溶液で終点まで滴定する。この試験によってわかった N/40 亜硫酸ナトリウム溶液の滴定量を検水に加えて残留塩素を還元したのち、植種希釈	1) 植種希釈検水を調製してからその pH が変化してはならない。

操 作	備 考
水を用いて通常の希釈操作を行なう。 3) 溶存酸素および溶存気体が過飽和である試料；標準温度を 20℃ (溶存酸素の飽和量 8.84 mg/ℓ) とする場合には、冬季に採取した処理水、河川水などの溶存酸素および溶存気体が過飽和になっていることがしばしばある。また緑そう(藻)類の多い河川水や湖沼水では、同化作用の結果発生した酸素を含有するので過飽和になりやすい。これらの試料をふ卵びんに入れておくと、酸素がびん外に逸散しやすいから、あらかじめかき混ぜ、ばっ気その他により溶存酸素および溶存気体を飽和量以下に減量させておく必要がある。 (BOD の測定) 1) 前処理を行なった検水を 2 ℓ メスシリンダーに取り希釈水を加え 2 ℓ にし、静かに撈拌する。 2) あらかじめ用意した 4 本のふ卵びんにサイホンを用いて静かに分取する。 3) それぞれ密栓したのち、その 1 本を残して恒温水槽に入れる。 4) 残された 1 本は 15 分後に溶存酸素を測定する。 5) 恒温水槽の 3 本は 5 日間放置後溶存酸素を測定する。 (溶存酸素の測定) 1) ふ卵びんのふたを静かにあけてこれを硫酸マンガ溶液 1 ml とアルカリ性よう化カリウム-アジ化ナトリウム溶液 1 ml を検水中にピペットの先端をそう入して手早く加え、ただちに測定びん中に空気が残らないように密栓する。 2) ついで数回連続反転して、生成した水酸化第一マンガンの沈殿が、びん全体に及ぶようにじゅうぶんに混合する。 3) しばらく静置し、沈殿が沈降してきたら再び連続反転して混合し静置する。 次に、沈殿が沈降し、検水の上澄み液が全体の 1/3 程度になったら測定びんを静かに開栓し、びんの首に	1) この希釈法を一般希釈法という。大体予想される BOD を含むように段階的に希釈倍率を変えた数種類の希釈検水を調整する。 2) ふ卵びんへの分取はばっ気しないよう十分注意する。 3) 残されたふ卵びんの 1 本は室温に保存する。 1) 試料に第二鉄イオンが存在すればふっ化カリウム溶液 (30 w/v %) 1 ml を加える。 3) すぐ測定できない場合には、この操作まで行ない、暗所に保存する。

操 作	備 考
沿って硫酸 1 ml を加えて再び密栓し、数回連続反転して、溶存酸素量に対応するよう素を遊離させる。	
4) 測定びんから検水の適量を三角フラスコ又はコニカルビーカに分取する。	4) 滴定に都合のよい量又は全検水量をそのままでもよい。
5) N/40 チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、液の黄色がうすくなったら指示薬としてでんぶん溶液を 3 ml 加え液の青色が消えるまで滴定する。	5) 滴定終点の青色がきえる変化が早いので終点近くでは注意する。

6. 計 算

(BOD)

20℃における5日間のBOD (mg/ℓ) および15分間の酸素消費量 mg/ℓ を算出する。

1) 植種を行なわないとき

$$\text{BOD (mg/ℓ)} = \frac{D_1 - D_2}{P}$$

2) 植種希釈水を用いたとき

$$\text{BOD (mg/ℓ)} = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2) \times f}{P}$$

3) 瞬時(15分間)の酸素消費量

$$\text{IDOD (mg/ℓ)} = \frac{D_e - D_1}{P}$$

ここに、

IDOD : 15分間の酸素消費量 (mg/ℓ)

 D_1 : 希釈検水を調整して15分後の溶存酸素量 (mg/ℓ) D_2 : ふ卵後の希釈検水の溶存酸素量 (mg/ℓ) D_e : ふ卵前の希釈検水の溶存酸素量 (mg/ℓ) = $(D_0 \times P) + (S \times P)$ D_0 : ふ卵前の希釈水の溶存酸素量 (mg/ℓ) P : 希釈検水中の希釈水の占める割合 $\left(\frac{\text{希釈水}}{\text{希釈検水}}\right)$ S : もとの検水の溶存酸素量 (mg/ℓ) P : 希釈検水中の検水の占める割合 $\left(\frac{\text{希釈水}}{\text{希釈検水}}\right)$ B_1 : 植種物質のBOD測定におけるふ卵前の希釈植種液の溶存酸素量 (mg/ℓ) B_2 : ふ卵後の希釈植種液の溶存酸素量 (mg/ℓ)

f : 希釈植種液中の植種液の含有率(%)に対する希釈検水中の植種液の含有率(%)
の比 (x/y)

x : 希釈検水中の植種液の含有率(%)

y : 植種液の BOD 測定における希釈率(%)

(溶存酸素)

次の式により溶存酸素の mg/ℓ を算出する。

$$O = a \times f \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{1000}{V_1 - R} \times 0.2$$

ここに、

O : 溶存酸素(O) (mg/ℓ)

a : 滴定に要した N/40 チオ硫酸ナトリウム溶液 (ml)

f : N/40 チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

V_1 : 共せんを施したときの溶存酸素測定びんの容量 (全検水量) (ml)

V_2 : 滴定のために溶存酸素測定びんから分取した検水量 (ml)

R : 検水に添加した試薬 (ml)。通常、硫酸マンガ溶液 1ml とアルカリ性よう化カリウム-アジ化ナトリウム溶液 1ml の合計 2ml である。もし、ふっ化カリウムを加えれば、合計 3ml となる。(最後に添加した硫酸の 1ml は加算しない)。

7. 解説および文献

(BOD)

1) 15 分間の酸素消費量をはかるには、つぎのように操作する。

あらかじめ検水と希釈水の溶存酸素量を測定したのち、一定の割合で検水を希釈検水でうすめ、15 分間放置したのち溶存酸素量 (D_1) を測定する。

初めにはかった検水と希釈水の溶存酸素量 (mg/ℓ) から希釈検水の溶存酸素量 (D_0) を算出する。

2) 試料の正常な BOD を得るための希釈検水の溶存酸素の消費量 (20°C , 5 日間) は、 $3.5 \sim 6\text{mg}/\ell$ 以内である。希釈不足のため残留する溶存酸素が $1\text{mg}/\ell$ 以下であったり、逆に希釈しすぎて溶存酸素の消費量が $2\text{mg}/\ell$ 以下であるような場合には誤差を生じやすい。

3) メスシリンダー中に残っている希釈検水をもとにして、順次希釈倍率の高い希釈検水を調整し続けると、労力と時間を少なくすることができる。

4) 100 倍以上に希釈しなければならない場合には、あらかじめいったん他のメスフラスコ中に入れて適当に希釈したのち、通常の操作に移らなければならない。

5) 同一試料に対して希釈倍率の異なる希釈検水を多数調製したとき、試料中に還元物質が存在しない場合には、試験操作に要する労力や時間などを節約するために調製した希釈検水の 15 分

後の溶存酸素の測定を省略してもよい。この場合、検水と希釈水または植種希釈水の溶存酸素だけを測定し、それぞれの希釈検水の D_1 を算出する。それぞれの希釈検水をふ卵びんに詰めて恒温槽に5日間放置し、希釈検水の溶存酸素を測定し D_2 を求める。

- 6) 一般希釈法：あらかじめメスシリンダー2ℓに約半分までサイホンで、泡がはいらないように静かに希釈水を取り、次に、よく混ぜた検水を加え、希釈水または植種希釈水で全量を2ℓとする。均一な希釈検水とするために先端が円板状になっているガラス棒で、あわのはいらないように静かに上下して混ぜるとよい。
- 7) 5日間の溶存酸素の消費量が $3.5 \sim 6 \text{ mg}/\ell$ 以内にある希釈検水を取り出してBODの算出に用いる。
- 8) 硫化物、亜硫酸塩、第一鉄塩などの還元性物質が共存する場合には15分間の酸素消費量とBODとを区別しなければ、誤差の原因となるので注意を要する。
- 9) 植種物質の調製方法 排水に適応する生物の培養および排水が生物化学的作用をたやすく受けるかどうかを試験するには、つぎの方法を行なうとよい。

ガラス水槽（約6ℓ）に排水5ℓを入れ、塩酸（1+11）または水酸化ナトリウム溶液（4w/v%）を用いて排水のpHを約7に調節しておく。下水、河川水など生物が豊富に存在する植種液100～300mlおよび緩衝液（A液）10～50mlを加える。よくかき混ぜたのち、この一部を取り、100℃における過マンガン酸カリウムまたは重クロム酸カリウムによる酸素消費量を測定しておく。つぎに排水を24～48時間連続ばっ気したのち、再びその一部を取り、100℃における過マンガン酸カリウムまたは重クロム酸カリウムによる酸素消費量を測定する。その測定値に顕著な変化がある場合には排水中に生物化学的反応が進行しているものと判定し、さらにばっ気を続けて排水に適応する生物を繁殖させる。もし、このような顕著な変化が生じない場合には、はじめに排水を希釈水で適当に希釈し、植種下水を加えたのち24～48時間ばっ気を行ない、前と同じ方法で前後の重クロム酸カリウムによる酸素消費量の変化、浮遊物量の変化などを検査する。その結果、酸素消費量の減少、浮遊物量の増加などの顕著な変化がある場合には、生物化学反応が活発になっていることのあらわれである。排水中の有機物の組成によっては、このような操作を1週間以上試みる必要がある。また、はじめにとる排水量を10%以下にして重クロム酸カリウムによる酸素消費量に顕著な変化が生じたら、徐々に希釈水に対する排水量の比率を増加してみることも必要である。このように水そう中で排水に適応する生物を培養したものを植種液として排水のBOD試験に用いる。

- 10) 希釈水あるいは植種希釈水中に毒物を含有するかどうかを試験し、またはBOD試験操作を確かめる方法。

BOD試験は生物化学反応に基づいているから、毒物の存在あるいは不活性の植種物質によって非常に影響を受ける。希釈水に使用する蒸留水には銅、鉛、すず、亜鉛などの金属イオンが含まれていてはならない。また、ある種の植種物質は植種に使用できないことがある。これ

らの使用適否,あるいは試験操作の誤りを調べるために,つぎの方法が推奨される。

グルコース 150 mg/ℓ およびグルタミン酸 150 mg/ℓ を含有する標準液を調製し,これらの標準液の 5～10 ml を容量の正確にわかったふ卵びんにとり,植種希釈水を満たして密栓し, 20℃ 5 日間の BOD を測定する。

その結果,グルコース標準液とグルタミン酸標準液との等量混合液の BOD は 220 ± 10 mg/ℓ である。もし,この値からの偏差が著しい場合には,希釈水の水質あるいは植種物質の活性度などに疑問がある。また,試験回数の 5%以上の回数において, 20 mg/ℓ 以上の偏差がある場合には,試験操作の全般について検討を行ない改善する。

(溶存酸素)

- 1) 試料が強酸性か強アルカリ性の場合,それをほぼ中和することのできる量のアルカリ性よう化カリウム-アジ化ナトリウム溶液〔水酸化ナトリウム溶液 (50 w/v%)に相当〕または硫酸を過剰に加える。アルカリ性よう化カリウム-アジ化ナトリウム溶液 1 ml は,アルカリ消費量 (pH 5.0) 12.5 mg/ℓ に,硫酸 1 ml は,酸消費量 (pH 9.0) 36 mg/ℓ に相当する。

この中和処理で加えた試薬量は,試算式中の試薬添加量に加算する。

- 2) かなりの量の防害物質が含まれている場合には,正確な値を得ることは困難であるが,つぎの操作によって測定するとよい。

- (1) 硫化物や亜硫酸イオンなど,酸性でたやすくよう素で酸化される物質が含まれている場合には,あらかじめ試料のよう素を消費する量を測定しておき,採取した試料中の亜硫酸イオンに相当するよう素溶液を初めに加え,以下本文と同様に操作する。N/100 よう素溶液 1 ml は,亜硫酸イオン (SO_3^{2-}) 0.4 mg に相当する。

- (2) 高濃度のアルカリ溶液中で容易に酸化される有機物を含む排水,都市下水,食品工場排水などの場合 (ショート変法) は本文と同様に操作するが,試薬添加量を増し,硫酸マンガ溶液 2 ml,アルカリ性よう化カリウム-アジ化ナトリウム溶液 2 ml を加えて密栓し, 20 秒間連続反転してただちに開栓し,硫酸 2 ml を加え,ただちに以下,本文と同様に滴定して溶存酸素を測定する。この場合,試算式中の試薬添加量(R)は 4 ml になる。

- (3) 亜硝酸イオン,チオ硫酸イオンなどの還元性物質を多量に含む排水,たとえばパルプ工場排水などの場合には試料を 2 本とり, 1 本を予備試験用として下記のように処理する。

酸化処理 ; 予備試験用試料にアルカリ性次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素 7 w/v%) 約 0.2 ml を加えて密栓し, 20～30 秒間連続反転し,還元性物質を酸化する。

還元処理 ; 開栓してよう化カリウム 0.2 g, 硫酸 (1+9) 1 ml を加えて酸性(試料が強アルカリ性なら酸濃度を濃くして酸性にする)にし,密栓し 20～30 秒間連続反転して,よう素を遊離させ(よう素が遊離しなければ,アルカリ性次亜塩素酸ナトリウム溶液の不足である)指示薬としてでんぷん溶液 0.2 ml を加え,わずかに液の色に青が残る程度になるまで, N/10 亜硫酸ナトリウム溶液を加える。

以上の操作で各試薬の最適添加量を求め、他の1本の溶存酸素測定びんの容量に換算し、アルカリ性次亜塩素酸ナトリウム溶液を加え、20～30秒間連続反転し、以下、本文と同様に操作する。

試算式中の試薬添加量には、上記各試薬の添加量を加算する。

アルカリ性次亜塩素酸ナトリウム溶液は次の様に調製する。

有効塩素の定量方法；次亜塩素酸ナトリウム溶液10mlをメスフラスコ200mlにとり水を標線まで加える。この10mlを正しく共栓付三角フラスコ300mlにとり、水を加えて約100mlとする。よう化カリウム1～2g および酢酸(1+1)6mlを加えて密栓し、よく振り混ぜて暗所に約5分間放置後、N/20チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の黄色が薄くなったらでんぷん溶液3mlを加え、生じた青が消えるまで滴定する。

別に同一条件で空試験を行ない結果を補正する。

$$\text{有効塩素量 } w/v \% = \frac{a \times f \times \frac{200}{10}}{V} \times 0.001773 \times 100$$

ここに、a：N/20チオ硫酸ナトリウム溶液(ml)

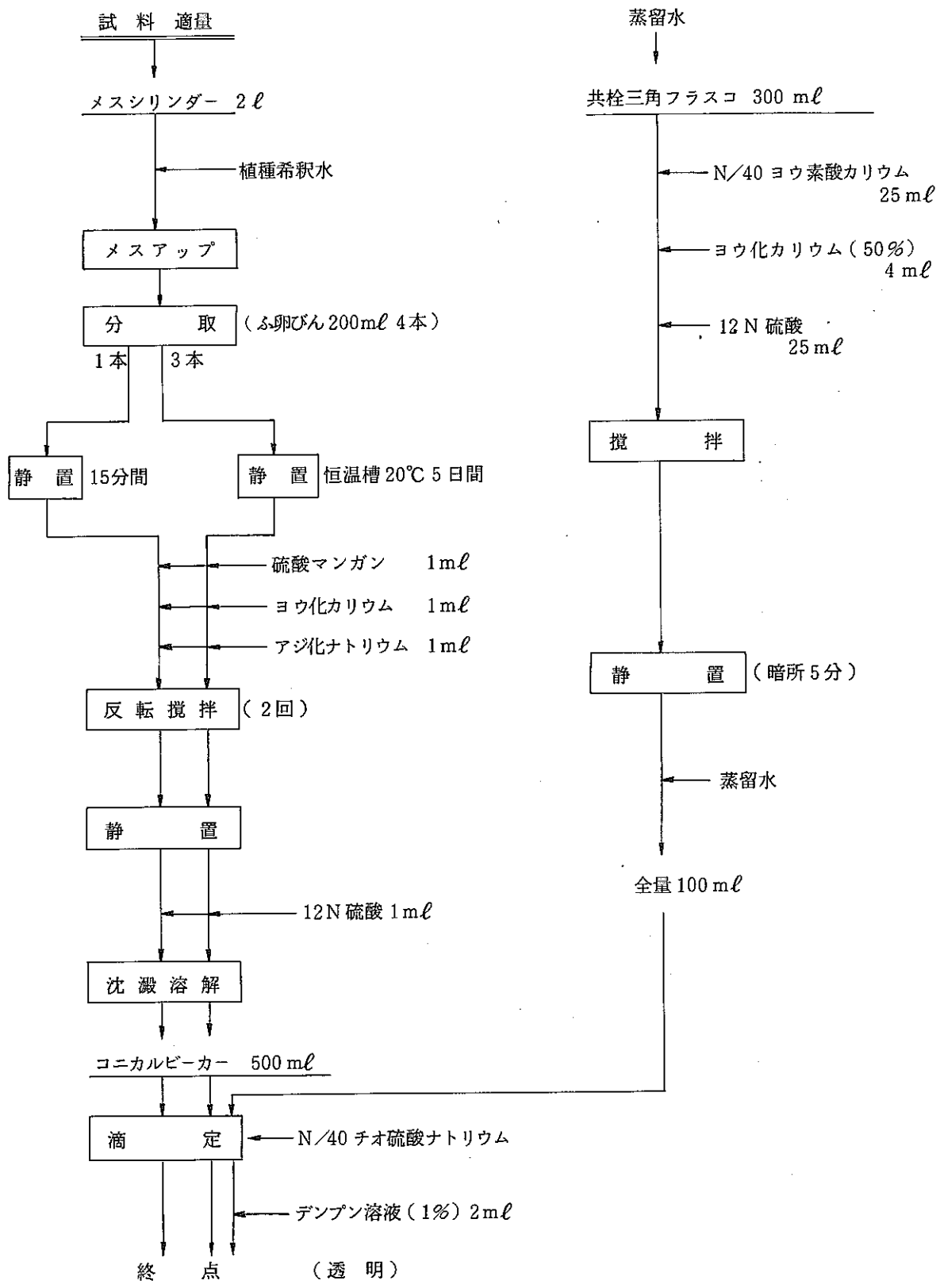
f：N/20チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

V：次亜塩素酸ナトリウム溶液(ml)

(文 献)

- 1) 工場排水試験方法 JIS K0102
- 2) 新版 水の分析 日本分析化学会北海道支部

8. 工 程 図



排水中の生物化学的酸素消費量(BOD)分析法

〔隔膜式ポーラロ電極法〕

1. 要 旨

- 1) 試料水中に存在する有機物が生物化学的に分解される間に消費する酸素の量を求める。これは5日間試料水を一定温度20°Cで密閉容器中に保った場合の溶存酸素の減少量で表わし、試料水中の溶存酸素量以上に酸素を消費する場合には試料水を補強希釈水で適度に希釈して酸素消費量を求める。溶存酸素の測定は隔膜式ポーラロ電極法で行なう。

2. 装置仕様

原 理	隔膜式ポーラロ電極
測 定 範 囲	0 - 20.00 mg/ℓ
表 示	4桁デジタル表示
測 定 精 度	± 0.5 %
分 解 能	0.01 mg/ℓ
応 答 速 度	90%応答15秒以内(20°C)
温 度 補 償	5~35°C 自動温度補償
出 力 信 号	アナログ出力 1 mV/0.01 (mg/ℓ) デジタル出力 3 1/2 桁パラレルBCD出力
電 源	AC 100 V
外 形 寸 法	W 265 × D 250 × H 110
重 量	4 kg

3. 試薬および装置

- 1) 亜硫酸ナトリウム溶液；亜硫酸ナトリウム(無水)約20gを水に溶かし、水を加えて300 mlとする。使用時に調整する。
- 2) 溶存酸素飽和水；蒸留水を20~30分間通気して、溶存酸素を飽和させる。スパン調節操作を行う直前に調整する。
- 3) 緩衝液(A液)；りん酸二カリウム21.75g, りん酸一カリウム8.5g, りん酸二ナトリウム(12水塩)44.6g および塩化アンモニウム1.7gを水に溶かして1ℓとする。この緩衝液のpHは7.2である。
- 4) 硫酸マグネシウム(B液)；硫酸マグネシウム(7水塩)22.5gを水に溶かして1ℓとする。
- 5) 塩化カルシウム溶液(C液)；塩化カルシウム(無水)27.5gを水に溶かして1ℓとする。

- 6) 塩化第二鉄溶液(D液) ; 塩化第二鉄(6水塩) 0.25 g を水に溶かして1 ℓとする。
- 7) 塩酸 (1 + 11)
- 8) 水酸化ナトリウム溶液(4 W/V %) ; 水酸化ナトリウム 4 g を水に溶かして100ml とする。
- 9) 希釈水 ; 蒸留水の水温をできるだけ 20°C 近くに調節し、ばっ気して溶存酸素を飽和させておく。つぎに、A液、B液、C液、D液を水1 ℓ当り1 ml ずつ加える。(このとき pHは 7.2 である。7.2を示さないときはアルカリまたは酸を加えて pH 7.2 に調節する)
- 10) 植種希釈水 ⁽¹⁾ ; 植種を行なう場合 ⁽²⁾ は、希釈水1 ℓに対し、室温に24~36時間放置した沈殿下水の上澄み液 ⁽³⁾ の場合は5~10 ml, 河川水 ⁽⁴⁾ の場合は10~50 ml, 土壌抽出液 ⁽⁵⁾ の場合は20~30 mlを加えるのが適当 ⁽⁶⁾ である。また、植種希釈水は使用当日調整する。

注 ⁽¹⁾ 検水に生物(好気性細菌, 微生物)が存在しない場合, あるいはじゅうぶんに生存していない場合には希釈水に生物を添加したものをを用いる。これを植種希釈水という。

注 ⁽²⁾ 植種物質には家庭生下水がよく用いられる。新鮮な生下水を 20°C (または室温) に24~36時間放置したのち, その上澄み液を用いる。汚水中に硝化生物(アンモニウムイオンおよび亜硝酸イオンを酸化する生物)の多いものや, じゅうぶんな生物化学的平衡を有していない新鮮な汚水は好ましくない。

希釈水に植種したときは植種補正を行なわねばならない。この場合, 恒温そうに入れる前の植種希釈水の溶存酸素と5日後の植種希釈水の溶存酸素をはかって, 植種希釈水の5日間の溶存酸素消費量を求めて, この値を補正に用いることはできない。植種物質が非常に希薄な状態になっていると, 正常な生物化学反応が進行しない。このような場合にはつぎのように操作する。

植種に用いた植種物質を希釈水で適当に希釈して, 数個の希釈植種液を調製する。ついで恒温そうに入れる前の希釈植種液の溶存酸素量(B_1)を測定する。希釈検水と共に恒温そうに5日間放置し, 希釈植種液の溶存酸素量(B_2)を測定する。

$$\frac{B_1 - B_2}{B_1} \times 100 \text{ が } 40 \sim 70\% \text{ の範囲内にあるものを選び, 植種補正值として}$$

$(B_1 - B_2) \times f$ を用いる。

注 ⁽³⁾ 下水を植種に用いた場合正常な BOD を示さない検水には土壌抽出液あるいは試験室においてとくにこの検水に適する生物の培養液などを用いる。

注 ⁽⁴⁾ 常時排水(この検水)の放流を受けている河川の放流地点から相当下流の河川水を植種に用いると良好は結果を得ることができる。たとえ排水中に一般的には有害と考えられている物質が多量に共存しても, この排水の放流を受けている河川, 湖沼などには, その排水を浄化する特殊な生物相が発達していることが多いので, このような排水の試験に一般下水を用いることは不適当である。

注 ⁽⁵⁾ 土壌(植物の生育している土壌約 200g を水2 ℓ中に加えてかき混ぜたのち, その上

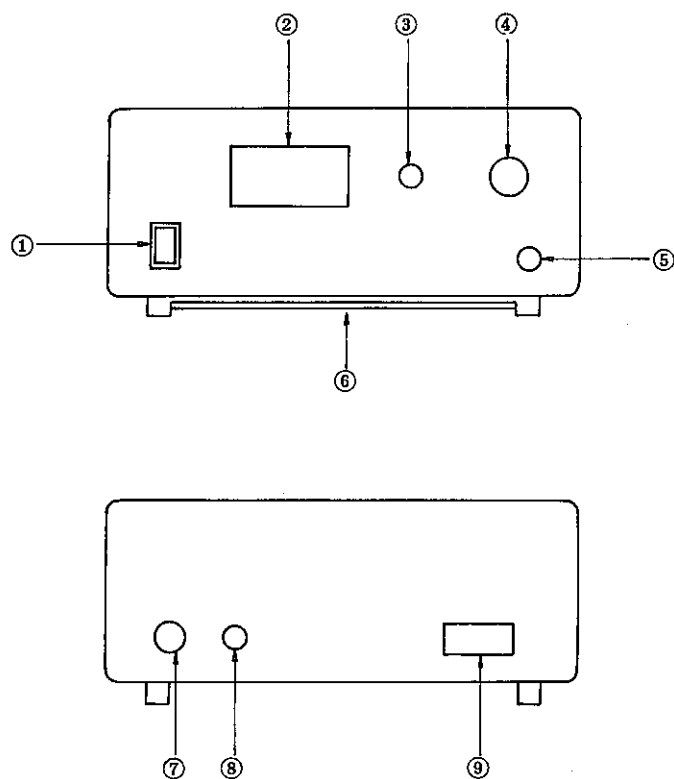
澄み液を用いる。

注⁽⁶⁾ 植種物質の量は、植種された希釈水中において、植種物質が示す5日間のBODが0.6 mg/ℓ以上であることが必要である。

- 11) ふ卵びん；正確に容量のわかっている細口共栓付ガラスびん100～300ml。(栓を約45°に切り落したものをあらかじめクロム酸・硫酸混液に浸し、水でじゅうぶんに洗い乾燥しておく。
- 12) 水槽； 20 ± 1 ℃に調節されているもの。希釈検水中のそう(藻)類による炭素同化作用を防ぐために、日光をしゃ断しておく。
- 13) 1ℓメスシリンダー及びサイホン

17) 隔膜式 DO メーター (飽島精密工業 B-100)

(本 体)



① 電源スイッチ	⑥ チルトスタンド
② DO 値表示部	⑦ 電源コネクター
③ 零点調整	⑧ ヒューズボックス
④ スパン調整	⑨ 伝送信号端子
⑤ 入力コネクター	

18) 温 度 計

4. 安全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意する。
- 2) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
(試料の前処理) 試料が酸性あるいはアルカリ性の場合、残留塩素など酸化性物質を含む場合、溶存酸素あるいは溶存気体が過飽和である場合は、次の前処理を行なう。 1) アルカリまたは酸を含有する試料；塩酸(1+1)または水酸化ナトリウム溶液(4 W/V %)により試料の pH を約 7.0 に中和する。 2) 残留塩素を含有する試料；あらかじめ検水 100 ml ~ 1 ℓ にヨウ化カリウム 1 g を加え、残留塩素により遊離したよう素をでんぷん溶液を指示薬として N/40 亜硫酸ナトリウム溶液で終点まで滴定する。この試験によってわかった N/40 亜硫酸ナトリウム溶液の滴定量を検水に加えて残留塩素を還元したのち、植種希釈水を用いて通常の希釈操作を行う。 3) 溶存酸素および溶存気体が過飽和である試料；標準温度を 20℃(溶存酸素の飽和量 8.84 mg/ℓ)とする場合には冬季に採取した処理水、河川水などの溶存酸素および溶存気体が過飽和になっていることがしばしばある。また緑そう(藻)類の多い河川水や湖沼水では、同化作用の結果発生した酸素を含有するので過飽和になりやすい。これらの試料をふ卵びんに入れておくと、酸素がびん外に逸散しやすいから、あらかじめかき混ぜ、ばっ気その他により溶存酸素および溶存気体を飽和量以下に減量させておく必要がある。 (BOD の測定) 1) 前処理を行なった検水を 1 ℓ メスシリンダーに取り希釈水を加え 1 ℓ にし、静かに攪拌する。	1) 植種希釈検水を調整してからその pH が変化してはならない。 1) この希釈法を一般希釈法という。大体予想される BOD を含むように段階的に希釈倍率を変えた数種類の希釈検水を調製する。

操 作	備 考
2) あらかじめ用意した3本のふ卵びんにサイホンを用いて静かに分取する。 3) それぞれ密栓したのち、その1本を残して恒温水槽に入る。 4) 残された1本は15分後に溶存酸素を測定する。 5) 恒温水槽の2本は5日間放置後溶存酸素を測定する。 (溶存酸素の測定) 1) 零点調整 a) 電極を計器の入力コネクタに差し込み電源スイッチをONにする。 b) ふ卵びんに亜硫酸ナトリウム溶液を入れ、電極を挿入し、安定するまで約15分間浸しておく。零点調整ツマミを回して指示値を0.00に合わせる。 2) スパン調整 別のふ卵びんに、あらかじめ温度の測定してある飽和溶存酸素水を取り電極を挿入して5～7分間後指示値が安定したら、飽和水の温度に対する飽和溶存酸素量を飽和表 ¹⁾ より求め、スパン調整ツマミを回して指示値を合せる。 3) 試料水の入ったふ卵ビンに電極を挿入し、指示値が安定したら指示値を読みとる。	2) ふ卵びんへの分取はばっ気しないよう十分注意する。 3) 残されたふ卵びんの1本は室温に保存する。 1) 電極挿入の際は、電極表面に気泡がつかないようにする。 調整後は電極をよく水で洗浄する。 2) 電極表面や周辺に気泡がついていないことを確認する。 ¹⁾ 飽和表 別表-1

6. 計 算

(BOD)

20℃における5日間のBOD(mg/ℓ)および15分間の酸素消費量(mg/ℓ)を算出する。

1) 植種を行なわないとき

$$\text{BOD (mg/ℓ)} = \frac{D_1 - D_2}{P}$$

2) 植種希釈水を用いたとき

$$\text{BOD (mg/ℓ)} = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2) \times f}{P}$$

3) 瞬時(15分間)の酸素消費量

$$\text{IDOD (mg/ℓ)} = \frac{D_c - D_1}{P}$$

ここに,

IDOD : 15分間の酸素消費量 (mg/l)

D₁ : 希釈検水を調整して15分後の溶存酸素量 (mg/l)

D₂ : ふ卵後の希釈検水の溶存酸素量 (mg/l)

D_C : ふ卵前の希釈検水の溶存酸素量 (mg/l) = (D₀ × P) + (S × P)

D₀ : ふ卵前の希釈水の溶存酸素量 (mg/l)

P : 希釈検水中の希釈水の占める割合 ($\frac{\text{希釈水}}{\text{希釈検水}}$)

S : もとの検水の溶存酸素量 (mg/l)

P : 希釈検水中の占める割合 ($\frac{\text{希釈水}}{\text{希釈検水}}$)

B₁ : 植種物質の BOD 測定におけるふ卵前の希釈植種液の溶存酸素量 (mg/l)

B₂ : ふ卵後の希釈植種液の溶存酸素量 (mg/l)

f : 希釈植種液中の植種液の含有率(%)に対する希釈検水中の植種液の含有率(%)
の比 (x/y)

x : 希釈検水中の植種液の含有率 (%)

y : 植種液の BOD 測定における希釈率 (%)

7. 解説および文献

7.1 溶存酸素電極の保守

電極は定期的に隔膜、電解液の交換を行なう。また、下記のような症状があらわれたら、ただちに隔膜、電解液の交換を行なう。

- 1) スパン調整の際、ツマミをいっぱい回しても指示値が飽和値まで達しない時。
- 2) 応答速度が遅くなったり、復帰性が悪い時。
- 3) 指示値が大きくふらつく時。
- 4) 電極表面にピンホールがあったり、膜が破れた時。

7.2 隔膜、液交換方法

- 1) Oリング、隔膜をはずして電極内の液を出す。
- 2) 電極を固定する。
- 3) 注射器に電解液をとり、針先を電極内に挿入して、できるだけ気泡が入らないよう注意しながらゆっくり入れる。(図-1)
- 4) 電解液が電極からあふれ出す手前で液を入れるのをやめ、電極を指で軽くはじいてできるだけ電極内の気泡を出す。
- 5) 気泡が出たら、液を少しあふれるまで入れ隔膜をかぶせて付属の治具でOリングを取りつ

ける。

- 6) 1本目のOリングをはめたところで電極を軽くゆすって、液が完全に入っているかを確認してから2本目のOリングをはめる。(図-2)
- 7) はみ出た隔膜をつまんでしっかり張る。(図-3)
- 8) 電極を計器にとりつけ、スパン調整がとれることを確認し、亜硫酸ナトリウム溶液に入れて、零に下がることを確認する。隔膜がしっかり張れていないと、下らない。
- 9) 余分な隔膜をカッターできれいに切る。(図-4)

7.3 文 献

- 1) 工場排水試験方法 JIS K 0102
- 2) 新版 水の分析 日本分析化学会北海道支部

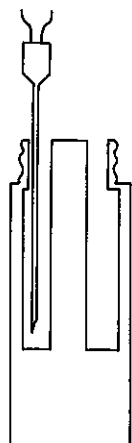


図-1

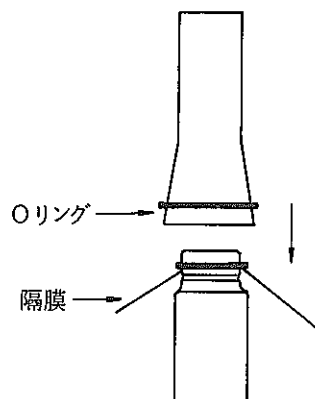


図-2

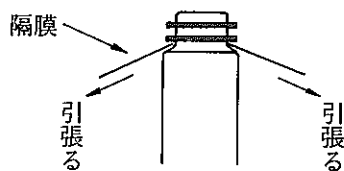


図-3

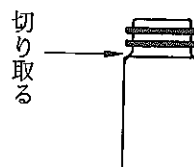
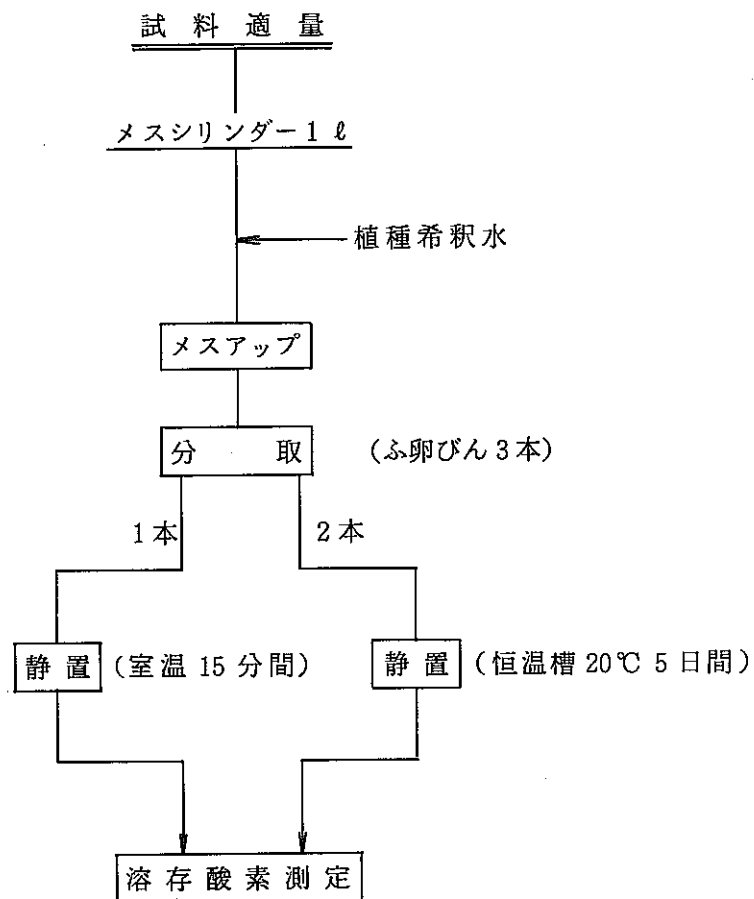


図-4

8. 工程図



TEMP(°C)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	14.16	14.12	14.08	14.04	14.00	13.97	13.93	13.89	13.85	13.81
1	13.77	13.74	13.70	13.66	13.63	13.59	13.55	13.51	13.48	13.44
2	13.40	13.37	13.33	13.30	13.26	13.22	13.19	13.15	13.12	13.08
3	13.05	13.01	12.98	12.94	12.91	12.87	12.84	12.81	12.77	12.74
4	12.70	12.67	12.64	12.60	12.57	12.54	12.51	12.47	12.44	12.41
5	12.37	12.34	12.31	12.28	12.25	12.22	12.18	12.15	12.12	12.09
6	12.06	12.03	12.00	11.97	11.94	11.91	11.88	11.85	11.82	11.79
7	11.76	11.73	11.70	11.67	11.64	11.61	11.58	11.55	11.52	11.50
8	11.47	11.44	11.41	11.38	11.36	11.33	11.30	11.27	11.25	11.22
9	11.19	11.16	11.14	11.11	11.08	11.06	11.03	11.00	10.98	10.95
10	10.92	10.90	10.87	10.85	10.82	10.80	10.77	10.75	10.72	10.70
11	10.67	10.65	10.62	10.60	10.57	10.55	10.53	10.50	10.48	10.45
12	10.43	10.40	10.38	10.36	10.34	10.31	10.29	10.27	10.24	10.22
13	10.20	10.17	10.15	10.13	10.11	10.09	10.06	10.04	10.02	10.00
14	9.98	9.95	9.93	9.91	9.89	9.87	9.85	9.83	9.81	9.78
15	9.76	9.74	9.72	9.70	9.68	9.66	9.64	9.62	9.60	9.58
16	9.56	9.54	9.52	9.50	9.48	9.46	9.45	9.43	9.41	9.39
17	9.37	9.35	9.33	9.31	9.30	9.28	9.26	9.24	9.22	9.20
18	9.18	9.17	9.15	9.13	9.12	9.10	9.08	9.06	9.04	9.03
19	9.01	8.99	8.98	8.96	8.94	8.93	8.91	8.89	8.88	8.86
20	8.84	8.83	8.81	8.79	8.78	8.76	8.75	8.73	8.71	8.70
21	8.68	8.67	8.65	8.64	8.62	8.61	8.59	8.58	8.56	8.55
22	8.53	8.52	8.50	8.49	8.47	8.46	8.44	8.43	8.41	8.40
23	8.38	8.37	8.36	8.34	8.33	8.32	8.30	8.29	8.27	8.26
24	8.25	8.23	8.22	8.21	8.19	8.18	8.17	8.15	8.14	8.13
25	8.11	8.10	8.09	8.07	8.06	8.05	8.04	8.02	8.01	8.00
26	7.99	7.97	7.96	7.95	7.94	7.92	7.91	7.90	7.89	7.88
27	7.86	7.85	7.84	7.83	7.82	7.81	7.79	7.78	7.77	7.76
28	7.75	7.74	7.72	7.71	7.70	7.69	7.68	7.67	7.66	7.65
29	7.64	7.62	7.61	7.60	7.59	7.58	7.57	7.56	7.55	7.54
30	7.53	7.52	7.51	7.50	7.48	7.47	7.46	7.45	7.44	7.43

単位：mg/ℓ

表-1 水中飽和溶存酸素量

排水中の油分（ヘキサン抽出物質）分析法

1. 要 旨

ここでいうヘキサン抽出物質とは、主として排水中に含まれる比較的揮発しにくい炭化水素、炭化水素誘導体、グリース、油状物質などである。試料から直接ヘキサン層に分配される物質を抽出し、ヘキサンを蒸発させたのちの残留物の重さを測定してヘキサン抽出物質を定量する方法である。

2. 適用範囲および分析精度

この方法では通常、油分とよばれる物質を選択的に定量することは困難であって、油状物質以外のフェノール形化合物、コロイド状いおうなども定量値に含まれる。ただし、80℃付近の温度で一部または大部分が揮散する軽質炭化水素など、あるいは測定中に著しく酸化される油状物質を含む試料には適用できない。試料のpHを4以下の酸性にしたのち、水層からヘキサン層に分配される物質を抽出し、ヘキサン蒸発後の残留物の重さをはかってヘキサン抽出物質量を求める方法で、汚濁のはなはだしくない排水に適用する。

0.5 mg/ℓ 以上の試料に適用し、この場合の分析精度は、繰返し標準偏差パーセントで10～20%である。

3. 試薬および装置

- 1) 塩酸 (1 + 1)
- 2) 硫酸ナトリウム (無水)
- 3) メチルオレンジ溶液 (0.1 W/V%) メチルオレンジ 0.1 g を熱水 100 ml に溶かし、冷却後使用する。
- 4) ヘキサンを蒸留したもの
- 5) 分液漏斗
- 6) 乾燥器 80 ± 5℃ に温度が調節できるもの。
- 7) ホットプレートまたはマントルヒータ 80 ± 5℃ に温度が調節できる防爆型のもの。
- 8) 冷却器 リービヒ冷却器 300 mm 共通すり合わせのもの。
- 9) ヘキサン蒸発容器 アルミ製蒸発皿
- 10) シェーカー

4. 安 全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意する。

- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。
- 4) ヘキサンは引火点 -26°C と極めて低いため、引火する危険性が高いので、火気に十分注意

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 分液漏斗3個用意し、採取した試料を分液漏斗(a)に移し、メチルオレンジ溶液2～3滴を加え、つぎに液が赤色に変わるまで塩酸(1+1)を加えpH 4以下に調節する。	1) 分液漏斗は使用前にヘキサンでよく洗っておく。 試料の濁度等により分取量は異なる。
2) 試料容器をヘキサン10mℓずつ2回洗い洗液を分液漏斗(a)に加えて2分間激しく振り混ぜ5分間放置する。	
3) 水相を分液漏斗(b)に移し、分液漏斗(a)のヘキサン相を少量の蒸留水で洗い洗液を分液漏斗(b)に合わせる。	3) ヘキサン層が濁っていることがある。これは水分が含まれているか、水溶性でかつヘキサンに不溶性の物質が含まれているためである。
4) 分液漏斗(b)にヘキサン20mℓを加えて2分間激しく振り混ぜ5分間放置する。	通常水洗によってヘキサン相は透明になり懸濁物質は除かれるが、水相がもち込まれて透明なヘキサン相が分離しにくい場合には水相をできるだけ分離したのち、塩化ナトリウムまたは硫酸ナトリウム(無水)を加えると透明なヘキサン層が分離することがある。試料によってはアンモニウム塩が有効なことがあるが、ヘキサン可溶の試薬を加えてはならない。いずれの方法でも透明にならないときは24時間放置するとよい。
5) 水相を分液漏斗(c)に移し、分液漏斗(b)のヘキサン相を少量の蒸留水で洗い、洗液を分液漏斗(c)に合わせる。	
6) 分液漏斗(c)にヘキサン20mℓを加えて5分間激しく振り混ぜ10分間放置する。	
7) 水相は捨て、ヘキサン相は少量の蒸留水で洗い洗液は捨てる。	
8) 分液漏斗(b)と分液漏斗(c)のヘキサン相を分液漏斗(a)に移し、分液漏斗(b)(c)を20mℓずつのヘキサンで洗い分液漏斗(a)に合わせる。	
9) ヘキサン相を蒸留水で洗浄し、洗液を捨てる。	
10) ヘキサン相を200mℓビーカーに移し分液漏斗をヘキサン20mℓで洗浄し、洗液を合わせる。	
11) ヘキサン相に硫酸ナトリウム(無水)を適量加えて脱水する。	
12) あらかじめヘキサン10mℓで洗浄したNa5Aろ紙でろ過し蒸留フラスコに移す。ろ過後のろ紙をヘキサン10mℓで	12) フラスコ内に沸石を入れる。

操 作	備 考
洗浄し、洗液を蒸留フラスコに合わせる。 13) 残液が約 10 ml になるまで蒸留する。 14) 残液をあらかじめ秤量した蒸発皿に移し、少量のヘキサンで蒸留フラスコを洗浄し、洗液を蒸発皿に合わせる。 15) 80 ± 5℃に調節したホットプレート上でヘキサンを蒸発させる。 16) 蒸発皿を 80 ± 5℃に調節した乾燥器中に移し正確に 30 分間乾燥したのち、乾燥剤を入れないデシケータ中に移し正確に 30 分間放冷して重さを測定する。 17) 蒸発皿の使用の前後の重さの差と試料分取量より、試料中の油分の濃度を算出する。	13) 蒸留開始の突沸および残液まで蒸留しない様蒸留作業は注意を怠らない。 15) 引火の恐れがないように十分注意し、通風をよくする。

6. 計 算

試料中のヘキサン抽出物質の mg/ℓ を次式によって算出する。

$$P = (a - b) \times \frac{1000}{V}$$

ここに P ; ヘキサン抽出物質 (mg/ℓ)

a ; ヘキサン蒸発後の蒸発皿の重さ (mg)

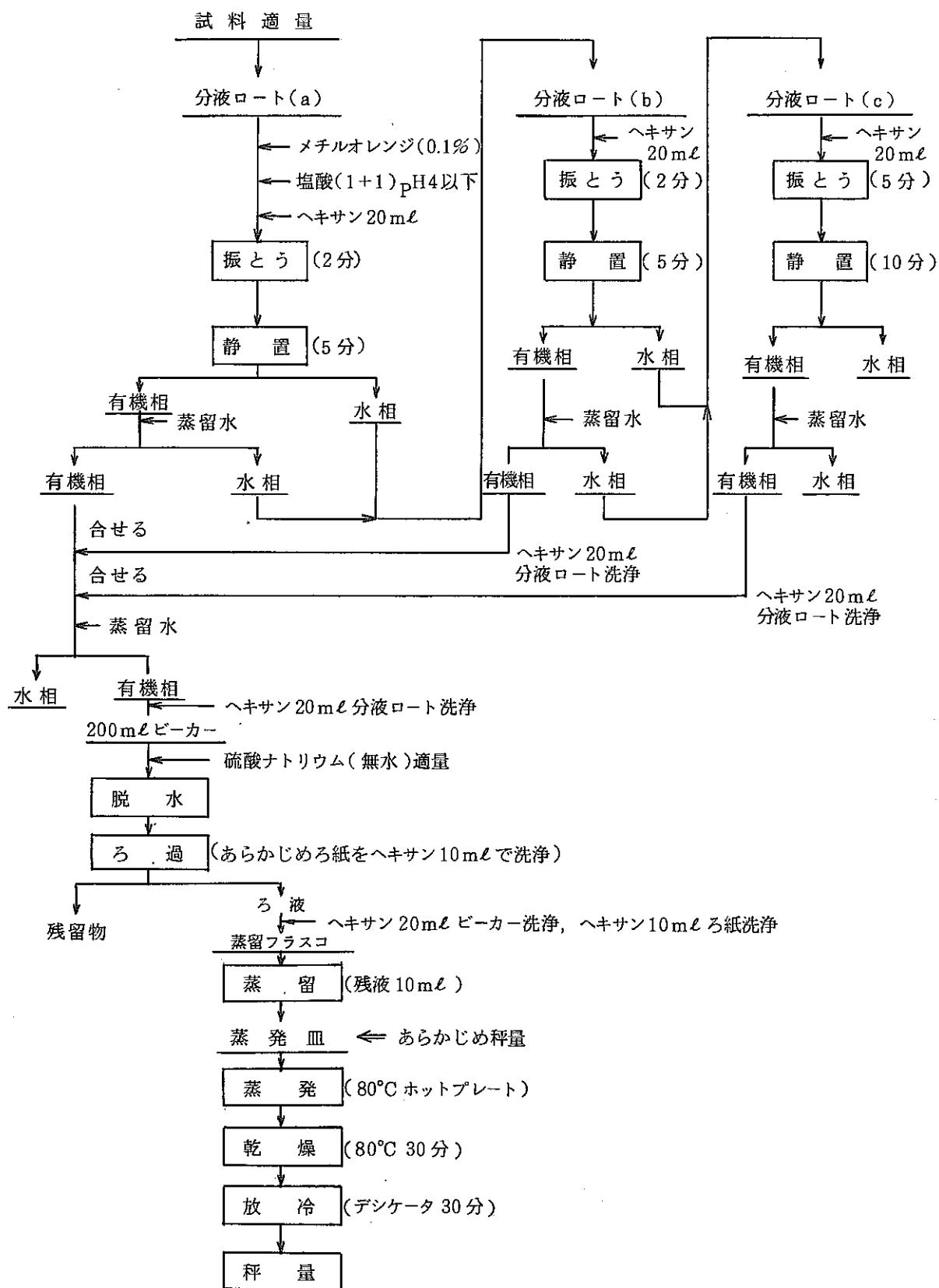
b ; 試験前の蒸発皿の重さ (mg)

V ; 試料 (ml)

7. 解説および文献

工場排水試験方法 JIS K 0102

8. 工 程 図



排水中のフッ素分析法 〔イオン電極法〕

1. 要 旨

フッ素イオンを含む排水と緩衝液を容積比 1:1 で混合し、フッ素イオン選択性電極で電位を測定し、フッ素を定量する。

2. 適用範囲および精度

本法は 0.05 mg/ℓ 以上の試料に適用でき、繰返し分析精度は標準偏差パーセントで 5~20 %である。

3. 試薬および装置

- 1) 緩衝液；クエン酸ナトリウム 294 g を水に溶かし酢酸で pH6 に調整して水でうすめて 1 ℓとする。
- 2) 酢酸
- 3) フッ素イオン標準原液 (1 mg/ml)；特級フッ化ナトリウム (白金るつぼ中で 500~550℃ で50分間保ち、デシケータ中で放冷したもの) を 2.21g はかり取って、純水に溶解したのち 1 ℓのメスフラスコに移し、水で標線まで希釈する。この液を原液としてポリエチレン製びんに保存する。これを必要に応じて希釈して使用する。
- 4) 電位測定メータ；オリオン社製 901 型
- 5) フッ素イオン選択性電極；オリオン社製 94-09 型
- 6) 比較電極；オリオン社製 90-01 型
- 7) マグネチックスターラ

4. 安 全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないよう注意すること。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋等を着用し、慎重に行うこと。

5. 分析操作

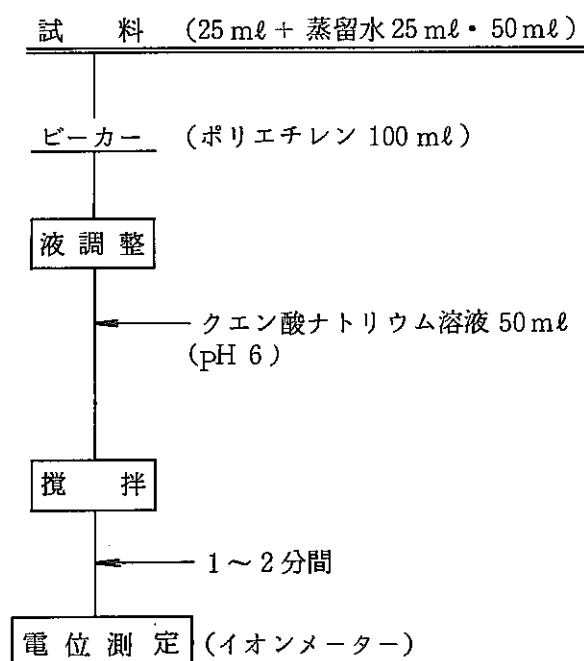
操 作	備 考
(試 料 調 整) 1) 試料 100 ml を 5 A ろ紙でろ過する。これを 25 ml と 50 ml	1) ロート，ビーカーはポリエチレン製の

操 作	備 考
とり、2つの100 ml ビーカに移す。 2) 試料 25 ml の方に 25 ml の蒸留水を加える。 3) 標準液 (10 mg/l, 1 mg/l) と B・G 水 (蒸留水) を 50 ml とりビーカに移す。 4) 標準液, B・G 水, 試料に緩衝液 (クエン酸ナトリウム溶液) 50 ml 加える。 5) それぞれの溶液をマグネチックスターラで 1~2 分間攪拌したのち電位を測定し濃度を求める。 (電位測定操作) 1) A_{SENSE} と A_{REF} がショータングストラップで短絡され、MODE スイッチが STDBY であることを確認したのち電源を ON にする。 2) MODE スイッチを CONC N モードに合せ、リアパネルの零点調整ネジ (0 ADJ) で +000.0 に合せる。 3) ショータングストラップを取り外し、A_{SENSE} にフッ素イオン選択性電極、A_{REF} に比較電極を接続し、STD-VALUE スイッチが 010.000, SLOPE スイッチが -59.16 であることを確認する。 4) 10 mg/l の標準液に電極を入れ、マグネチックスターラを用いて攪拌し電位が安定したら SET CONC N ボタンを押す、同様に 1 mg/l 標準液を測定し、デジタル表示が 1.00 になるように SLOPE スイッチを調整する。 5) ブランク液に電極を入れ安定したら SET BRANK ボタンを押す。 6) 試料の電位を測定し濃度を求める。 7) 測定が終わったらフッ素イオン選択性電極と比較電極を入力ジャックから取り外しショータングストラップで A_{SENSE} と A_{REF} を短絡し、CLEAR/READ MV ボタンと SET BLANK ボタンを押す、MODE スイッチを STDBY に戻す。	ものを使用する。 2) 試料はあらかじめ pH 2~10 に調整しておく。 5) アルミニウム、カルシウムが多量に含まれている試料については試料を 2~10 倍に希釈して測定し定量値が一致することを確認する。 1) 比較電極は常時水に浸しておく。装置が安定するまで約 1 時間通電しておく。 2) 零点調整は小型の⊖ドライバーで合せる。 5) 先に蒸留水だけで表示値を下げておくとブランクが安定しやすい。 6) デジタル表示が濃度 (mg/l) である。 7) 比較電極の先端を水に浸し、フッ素イオン選択性電極の先端には、カバーをしておく。

6. 文献および解説

- 1) 工場排水 試験法JIS K 0102
- 2) イオン電極方法通則JIS K 0122
- 3) 白石直典, 村田行生, 中川元吉, 小玉数信, 分析化学 23, 176 ~ 181 (1974)
- 4) 提 建一, 本山茂二, 落合健一, 寺門 茂, 日本分析化学会第23会予稿集 2 B 08
- 5) 吉村征二, 大和愛司, 野村 保, 木村 均, 木下 睦, 日本保健物理学会10回研究発表会予稿集 45 (984)

7. 工程図



排水中のフッ素分析法

〔吸光光度法〕

1. 要 旨

フッ素イオンがランタンとアリザリンコンプレキソンとの錯体がフッ素イオンと反応して青色の複合錯体を分光光度装置により測定しフッ素を定量する。

2. 適用範囲および分析精度

本法の F^- の定量範囲は 0.003 ~ 0.05 mg で、この場合の繰返し標準偏差パーセントは 3 ~ 10 % である。

3. 試薬および装置

- 1) フェノールフタレインのエチルアルコール溶液 (0.5 W/V %)
- 2) 水酸化ナトリウム溶液 (10 W/V %) ; 水酸化ナトリウム 10 g を水に溶かして 100 ml とする。
- 3) リン酸
- 4) 過塩素酸 ; 一度加熱して白煙を発生させて冷却したもの。
- 5) ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液 ; アリザリンコンプレキソン 0.192 g をアンモニア水 (1 + 10) 4 ml と酢酸アンモニウム溶液 (20 W/V %) 4 ml に溶かしこれを酢酸ナトリウム溶液 (酢酸ナトリウム 3 水塩 41 g を水 400 ml に溶かし酢酸 24 ml を加えたもの) 中にかきまぜながら加える。この溶液をかきまぜながらアセトン 400 ml を徐々に加え、さらにランタン溶液 (酸化ランタン 0.163 g を塩酸 (1 + 5) 10 ml に溶かしたもの) を加えてかきまぜ室温に冷却し酢酸またはアンモニア水で pH 4.7 付近に調節したのち水で液量を正しく 1 l にうすめる。
- 6) フッ素イオン標準液 (0.01 mg F^- / ml) ; フッ化ナトリウム (標準試薬) を白金皿にとり、500 ~ 550 °C で 40 ~ 50 分間加熱しデシケータ (硫酸入り) 中で放冷したのち NaF 100 % に対し 2.21 g を正しくはかり水に溶かしメスフラスコ 1 l に入れ水を標線まで加える。この溶液 1 ml はフッ素イオン 1 mg を含む、これを原液 (1 mg F^- / ml) としてポリエチレンびんに保存する。使用のつど原液 10 ml をメスフラスコ 1 l にとり水を標線まで加える。
- 7) 装置 分光光度計 日立 100 - 10 形

4. 安 全

- 1) 酸類, アルカリ類の皮ふ, 眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意すること。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。
- 4) 蒸留時フラスコ内の液の飛散を防ぐため必ず沸石を入れること。また蒸留はフード内で行うこと。

5. 分析操作

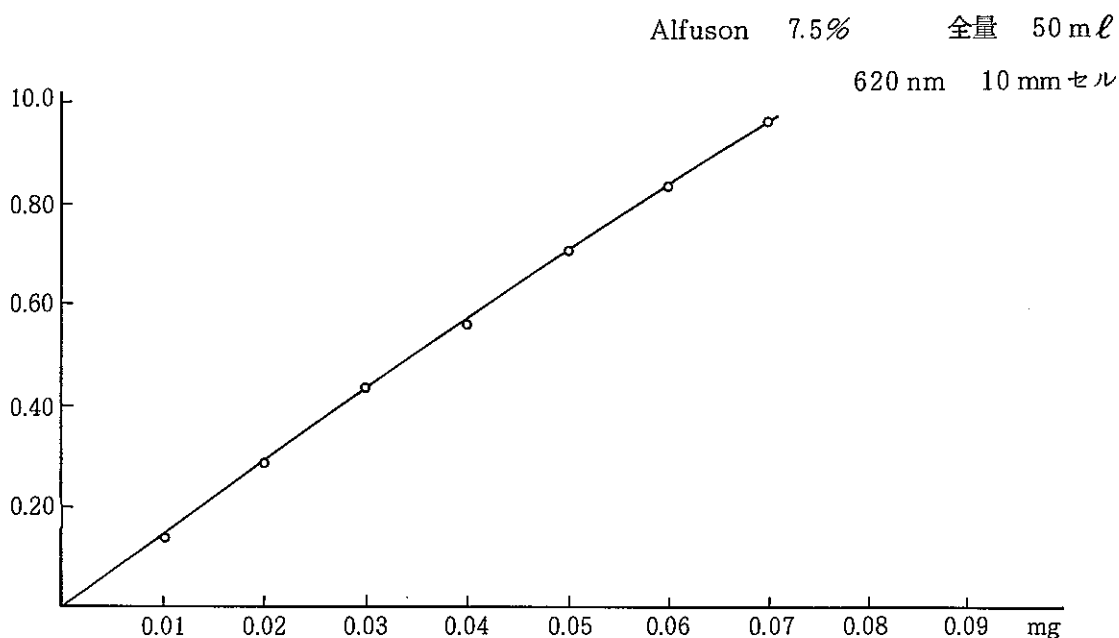
操 作	備 考
1) 試料の適量 (F^- として 0.1 mg 以上を含む) を蒸発皿にとり指示薬としてフェノールフタレインのエチルアルコール溶液 2~3 滴を加え, つぎに水酸化ナトリウムで微アルカリ性とする。加温し液量を 30 ml に濃縮する。	
2) ケルダールフラスコ 500 ml に少量の水で洗い入れリン酸 1 ml と過塩素酸 40 ml を加える (沸騰石 10 ケ位入れる)。	
3) 蒸留器の各部分を連結したのち加熱して蒸留を始めフラスコ内の温度が 140℃ になれば水蒸気を通じ始め蒸留温度 145° ± 5℃ に保つように熱源を調節する。	
4) 留出液は受器に受け, 留出液量は約 200 ml とする。なお留出速度は 3~5 ml/min となるように調節し, 終了後メスフラスコ 250 ml にうつし標線まで水を加える。	
5) 試料の適量 (F^- として 0.05 mg 以下を含む) をメスフラスコ 50 ml にはかりとる。この溶液にランタン- アリザリンコンプレキソン溶液 20 ml を加え, 水を標線まで加え振りまぜ約 1 時間静置する。	5) フッ素含有量が少ないときはメスフラスコ 25 ml を用い, ランタンコンプレキソン溶液を 10 ml 加え液量を 25 ml とする。妨害イオンを含む試料は蒸留操作を行う。
6) この溶液の一部を吸収セルにうつし分光光度計により吸光度を測定する。	6) 測定条件 波長 620 nm セル 10 mm
7) 検量線によりフッ素イオンの濃度を求める。	7) 6. 計算参照のこと。

6. 計 算

検量線の作成

フッ素イオン標準液 ($0.01 \text{ mg F}^-/\text{m}\ell$) 1.0 2.0 3.0 4.0 5.0 mℓ を段階的にメスフラスコ 50 mℓ にはかりとり上記の通り分析操作をつづけフッ素イオン量を測定し、フッ素イオン濃度を横軸に、吸光度を縦軸にとってグラフ用紙上にプロットして作成する。つぎに試料について吸光度を測定し検量線の直線領域によってフッ素イオンの濃度を求め mg/ℓ の単位により試料濃度を算出する。

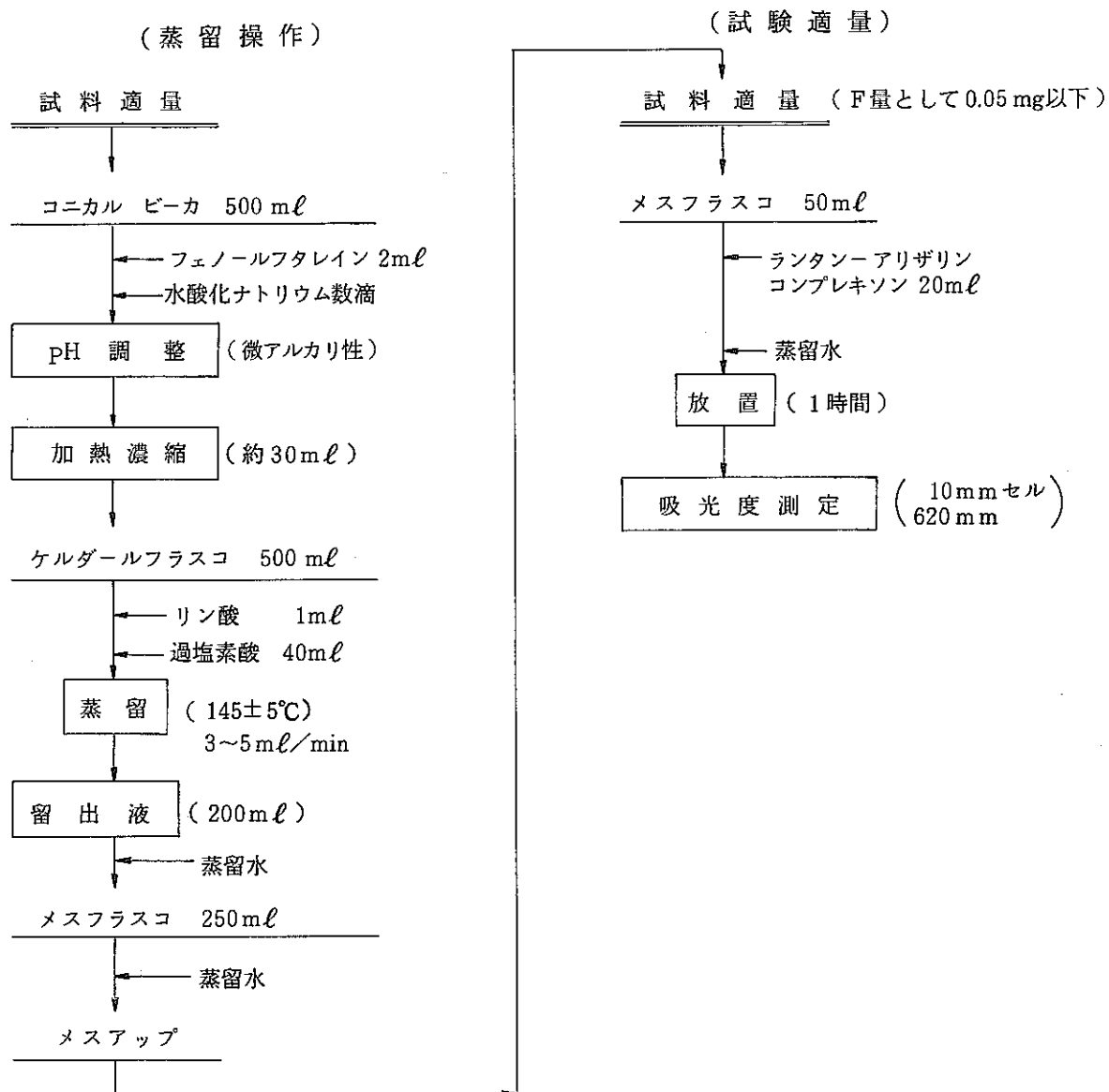
フッ素イオン検量線(1)



7. 解説および文献

工場排水試験法 JIS K 0102

8. 工 程 図



排水中の導電率 (25℃) 測定法

1. 要 旨

溶液の断面 1 cm^2 , 長さ 1 cm の液体が 25°C でもつ電気抵抗をその溶液の比抵抗 Ωcm といいその逆数を導電率と呼び S/cm で表わす。試料水の導電率を測定することによりイオンに解離している塩類のおよその量を知ることができる。

2. 適用範囲および精度

導電率 ($\mu\text{S/cm}$)	セル定数
100 以下	0.1
100 ~ 2000	1
2000 以上	10

3. 試薬および装置

- 1) 導電率計
- 2) 温度計

4. 安 全

汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) あらかじめ導電率計の電源を入れて数分まつ。 2) セルは水で2~3回洗ったのち、試料水で満たす。 3) このセルを試料水で2~3回洗ったのち、試料水で満たす。 4) 試料水の温度を測定し、温度補償回路(導電率計に組み入れられたもの)を用い、補正し導電率を読みとる。測定値が$\pm 3\%$以内に一致するまで試料水を数回とりかえて測定を繰り返し、その導電率を求め $\mu\text{S/cm}$ (25°C) で表わす。 5) 測定用スイッチ。電源用スイッチを切る。セルは水中に保存する。	4) 導電率は温度により変化し、1°C の上昇で約2%大になる。

6. 解説および文献

セル定数の測定およびセルの検定

セル定数の測定またはセルの検定は、試料水を試験するたびに行う必要はないが、定期的にはかって、その数値を確かめなければならない。

- (a) 塩化カリウム標準液；粉末にした塩化カリウムを105℃で2時間乾燥して25℃で3μS/cmより小さい導電率の水を用いN/10溶液は、この塩化カリウム7.4365gを、N/100溶液は0.7440gを水に溶かし、20±1℃で1ℓとする。またN/1000溶液は、N/100溶液100mlを水でうすめて1ℓとする。これらの溶液は、ポリエチレンまたは硬質ガラスびんに密栓して保存する。

表1 塩化カリウム標準液の導電率

N	℃	μS/cm
1/10	0	7130
	18	11170
	25	12860
1/100	0	774
	18	1220
	25	1409
1/1000	25	147

- (b) 試験方法；セル定数を測定またはセルを検定しようとする場合はセルを水で2～3回よく洗い、塩化カリウム標準液で2～3回洗ったのち塩化カリウム標準液を満たす。このセルを25±0.5℃に保ち、その導電率が±3%以内で一致するまで塩化カリウム標準液を数回とりかえてはかり、その値を表1の標準液と比較する。±3%以内で一致しないときは白金極面の白金黒を溶かして再び白金黒めっきをする必要がある。またセル定数を求めるときは次式により算出する。

$$J = \frac{L_{KCL} + L_{H_2O}}{L_{XO}}$$

ここに、

J : セル定数

L_{XO} : 測定したセルの導電率(μS/cm)

L_{KCL} : この温度における使用した塩化カリウム標準液の導電率(μS/cm)

L_{H₂O} : 同じ温度における塩化カリウム標準液の調製に用いた水の導電率(μS/cm)

(文 献)

工場排水試験方法 JIS K 0102

排水中の水銀分析法

1. 要 旨

本法は、試料水に硫酸と過マンガン酸カリウムを加えて加熱し、有機水銀化合物を分解する。さらに過剰の過マンガン酸カリウムを塩酸ヒドロキシルアミンで還元し、つづいて還元剤（塩化第一錫）を加え、この溶液に通気して発生する水銀蒸気による原子吸光を波長 253.7 nm で測定し水銀を定量する。

2. 適用範囲および精度

本法は、排水中にある $0.1 \mu\text{g}/\text{l}$ 以上の Hg を定量することができる。
この場合の繰り返し分析精度は標準偏差パーセントで 4～20 % である。

3. 試薬および装置

- 1) 硫酸 (1 + 1) [有害金属測定用]
- 2) 過マンガン酸カリウム溶液 (6 W/V %) [有害金属測定用]; 過マンガン酸カリウム 6g を水に溶かして 100 ml とする。
- 3) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10 W/V %) [有害金属測定用]; 塩酸ヒドロキシルアミン 10g を水に溶かして 100 ml とする。
- 4) 塩化第一錫溶液 (10 W/V %) [有害金属測定用]; 塩化第一錫 (2 水塩) 10g に硫酸 3ml を加え加温しながら淡白色になったら静かに水を加え加温溶解させ放冷後全量を 100ml とする。
- 5) 水銀標準溶液 ($0.005 \text{ mgHg}/\text{ml}$); 塩化第二水銀 0.677g を水に溶かして、1 l のメスフラスコに入れ、水を標線まで加える。 ($0.5 \text{ mgHg}/\text{ml}$) この溶液 10ml を正しく 1 l のメスフラスコにとり、水を標線まで加える。この溶液 1 ml は、Hg 0.005 mg を含む。
- 6) 平沼水銀濃度計 [MODEL HG-1]
 - ① 測定方法 還元気化原子吸光法
 - ② 光 源 低圧水銀灯
 - ③ 受光器 光電管
 - ④ 検出感度 $0.005 \mu\text{g}$

4. 安 全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意すること。
- 2) 必要に応じて、保護メガネを着用する。

- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋等を着用し慎重に行なうこと。
- 4) 水銀濃度計による測定はフード内で行なうこと。
- 5) 過マンガン酸カリウム粉末は、みだりに強い刺激を与えたり、有機物や還元剤の混入に注意する。爆発、発熱の恐れがある。
- 6) 吸収用の過マンガン酸カリウム溶液は使用のつど調製する。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料 100 ml をコニカルビーカーに分取し、硫酸 (1 + 1) 20 ml を加え軽く搅拌する。 2) 過マンガン酸カリウム溶液 (6 W/V %) を 20 ml 加えた後、加温する。 3) 液の紫色が消えた時、加熱を止め 60°C 以下に冷却後、過マンガン酸カリウム溶液 (6 W/V %) 2 ml を加え再び加熱し、過マンガン酸カリウムの色が約 10 分間残るようになるまで、これを繰返す。 4) 液温を 40°C 以下に冷却後、過剰の過マンガン酸カリウムを塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10 W/V %) を滴加しながら還元して室温に冷却する。 5) メスフラスコ 250 ml に移しビーカーを水でよく洗ってこれに加え水で飽水にする。この溶液を 100 ml 正確に分取し硫酸 (1 + 1) 5 ml と塩化第一錫溶液 (10 W/V %) 10 ml を加え平沼水銀濃度計にて測定する。 6) あらかじめ作成した検量線から水銀量を求め、水銀の濃度を算出する。 (平沼水銀濃度計の操作) POWER を ON に RESET ボタンを LOCK し、安定するまで待つ。(安定するまでに普通 30 分以上、気温 15°C 以下の時は 45 分以上必要である。) 安定したら次表に従って測定を行う。	1) 試料量は、定量範囲 (0.05 ~ 1 μg) に入るように分取する。 2) 煮沸しない様に静かに加温する。 4) 還元が完了すると液は透明になる。 5) 硫酸と塩化第一錫溶液を加えた後、ただちに測定しなければ誤差を生ずる事になる。

操作手順表

(A) ブランク 合わせ			(B) 標準液目盛合わせ			(C) 試料測定		
 水 100 ml + 硫酸 (1+1) 5 ml			 水 100 ml + 硫酸 (1+1) 5 ml + 1 μg 相当の水銀			 試料 100 ml + 硫酸 (1+1) 5 ml		
操作 手順 番号 ①	コックの位置 Ⓔ	RESET ボタンを LOCK する。	操作 手順 番号 ⑤	コックの位置 Ⓔ	ZERO ADJ にて③のときの目盛に合わせる。	操作 手順 番号 ⑧	コックの位置 Ⓔ	ZERO ADJ にて③のときの目盛に合わせる。
	×1 レンジにする							
		還元剤 (10ml) を加え、ただちにフィルタ付ゴム栓をする。		還元剤 (10ml) を加え、ただちにフィルタ付ゴム栓をする。		還元剤 (10ml) を加え、ただちにフィルタ付ゴム栓をする。		
	②	コックをⒸにする	約1分後、メーターの指針が安定したら ZERO ADJ にてメーターを0に合わせる。	⑥	コックをⒸにする	RESET ボタンの LOCK をはずす。 約1分後、メーターの指針が安定するのをまつ	⑨	コックをⒸにする
③	コックをⒺにする	メーターが0以下になるのを確認する。 このマイナス目盛を記録し (注1) ておく。 (B) (C) の0合わせはこの目盛に合わせる。			CALIBRATE にてメーターをフルスケール (1 μg) に合わせる。			メーターの指示値を読み、測定値を記録する。
④	コックをⒺにする	メーターが0以下になるのを確認する。	⑦	コックをⒺにする	RESET ボタンを LOCK する。 メーターが0以下になるのを確認する。 (注2)	⑩	コックをⒺにする	RESET ボタンを LOCK する。 メーターが0以下になるのを確認する。 (注2)
					以下 CALIBRATE のツマミは動かさないように注意する。			以下⑧～⑨～⑩と同じような操作をして試料の測定をする。 (注3)

◎ 希釈する水、及び試料の温度は 20°C 以上の一定条件で測定する。

注1…… ブランクでメーターの0に合わせたのち、コック位置をPにしたとき、メーターの指示が-5目以上の場合には次のことがらを調べる。

前試料の排出不足及び三角フラスコやフィルター付ゴム栓の汚れがないか。(もう一度ブランク合せをする。)

水、硫酸、還元剤に水銀が含まれていないか。(使用する試薬は全て有害金属測定用を用いる。)

注2…… ある程度排出したら、空の三角フラスコに取り変えると、早く排出することができる。

注3…… 再現性がとれない場合には、次のことがらを調べる。

◦前試料の排出が不完全ではないか。

よく洗浄し乾燥した三角フラスコにフィルター付ゴム栓を装着し、コックをEにした時のメーター指示とコックをPにした時のメーター指示が一致しない時(コックをE⇒P⇒Cと各々10～20秒ぐらいおく。特に高濃度の試料を入れた場合には、この操作を繰返す。)

◦試料が三角フラスコの壁に付いていて、水銀が還元されない状態ではないか。

還元剤を注入するときは、三角フラスコの内壁を洗うようにする。

◦水蒸気がもれていないか。

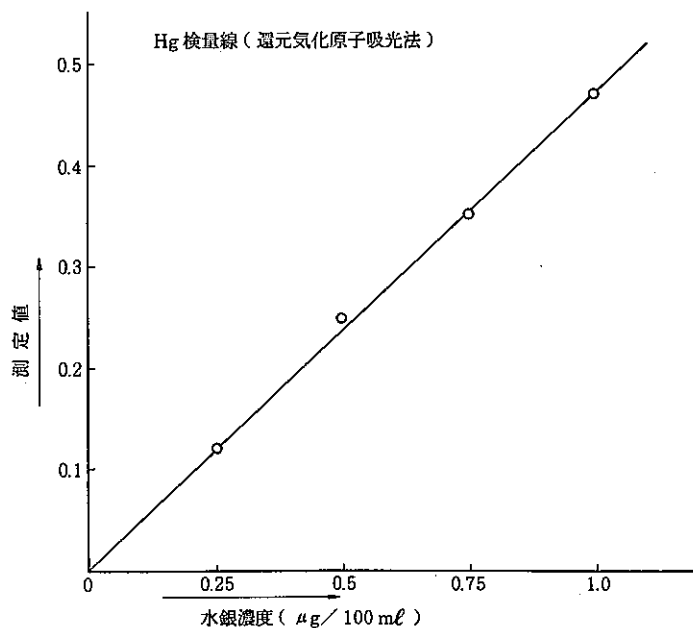
(フィルター付ゴム栓の装着完全でない時。)

三角フラスコの首付近に傷があったり径の小さいもの、径のゆがんだものは使用しない。

6. 計 算

検量線の作成

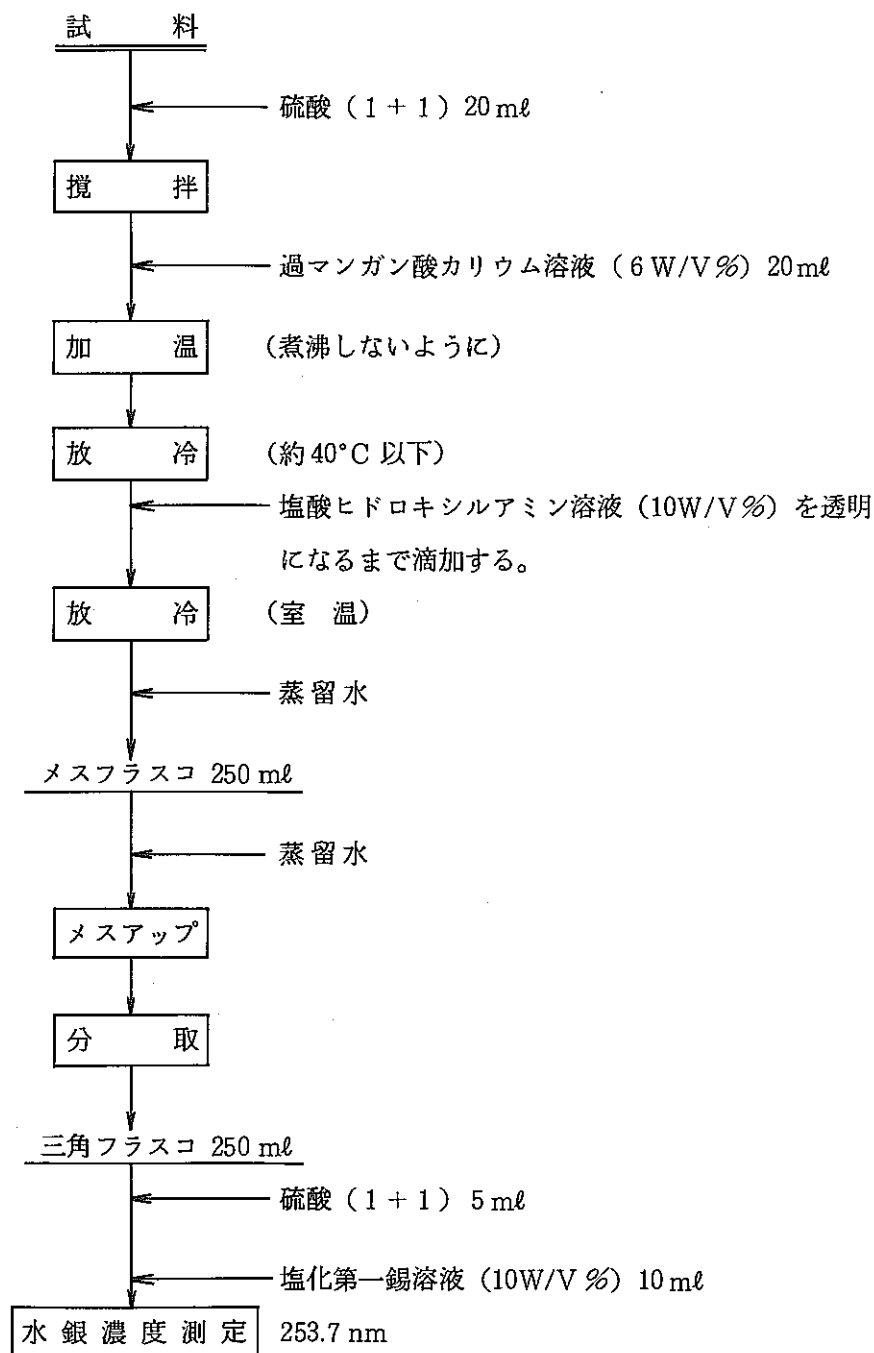
水銀標準溶液(0.005 mgHg/ml) 0～200 μ lを段階的にとり、分析操作1)～6)に従って操作し、水銀量と吸光度との関係線を作成する。



7. 解説および文献

- 1) 工場排水 試験法JIS K 0102
- 2) 梅崎芳美, 岩本和子, 分析化学 20, 173(1971)

8. 工程図



排水中のヒ素分析法

〔吸光光度法〕

1. 要 旨

本法は、硫酸酸性の試料水中から、ヒ素をヨウ化カリウムで還元したのち、チオナリド錯塩としてエチルエーテルで抽出分離し、再び水相に酸化逆抽出する。これにモリブデン酸アンモニウムと還元剤を加え、生ずる青色を比色定量する。

2. 適用範囲および分析精度

本法の As の定量範囲は 0.005 ～ 0.05 mg で、この場合の分析精度は繰り返し標準偏差パーセントで 3 ～ 10 % である。

3. 試薬および装置

- 1) 硝 酸
- 2) 硫酸 (2 + 1), (1 + 17)
- 3) ヨウ化カリウム溶液 (33 W/V %) ; ヨウ化カリウム 33 g を水に溶かして 100 ml とする。
- 4) チオナリド溶液 ; チオナリド 0.8 g をエタノール (95 V/V %) 100 ml に溶かす。
この溶液は使用のつど調製する。
- 5) チオ硫酸ナトリウム溶液 (1.5 W/V %) ; チオ硫酸ナトリウム 1.5 g を水に溶かして 100 ml とする。
- 6) エチルエーテル
- 7) 次亜臭素酸ナトリウム溶液 ; 40 ml の飽和臭素水に水 20 ml を加え、さらに 20 ml の NaOH (2 W/V %) を加える。
- 8) 硫酸ヒドラジン溶液 ; 飽和溶液
- 9) モリブデン酸アンモニウム溶液 ; モリブデン酸アンモニウム 25 g を水 300 ml に溶かす。
硫酸 (比重 1.84) 75 ml を約 100 ml の水に加え、放冷後両液合わせて全量を 500 ml とする。
- 10) ヒ素標準溶液 (0.1 mg As/ml) ; 亜ヒ酸 0.1320 g を水酸化ナトリウム (4 W/V %) 10 ml に溶かし硫酸 (1 + 17) 10 ml を加えて中和したのち、水で全量を 1 l とする。この溶液 1 ml は、As 0.1 mg を含む。使用時に適宜希釈して用いる。
- 11) 分液ロート ; 200 ml
- 12) 光度計 ; 光電分光光度計

4. 安 全

- 1) 酸類, アルカリ類の皮ふ, 眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。
- 4) エチルエーテルは非常に揮発しやすく引火点 -45°C と極めて低いためその取扱いに当ってはみだりに火気を近づけるようなことを行ってはならない。
- 5) 分析中操作をあやまるとヒ化水素が発生する可能性があるので十分注意するとともに試料の有機物分解はフード内で行うこと。

5. 分析操作

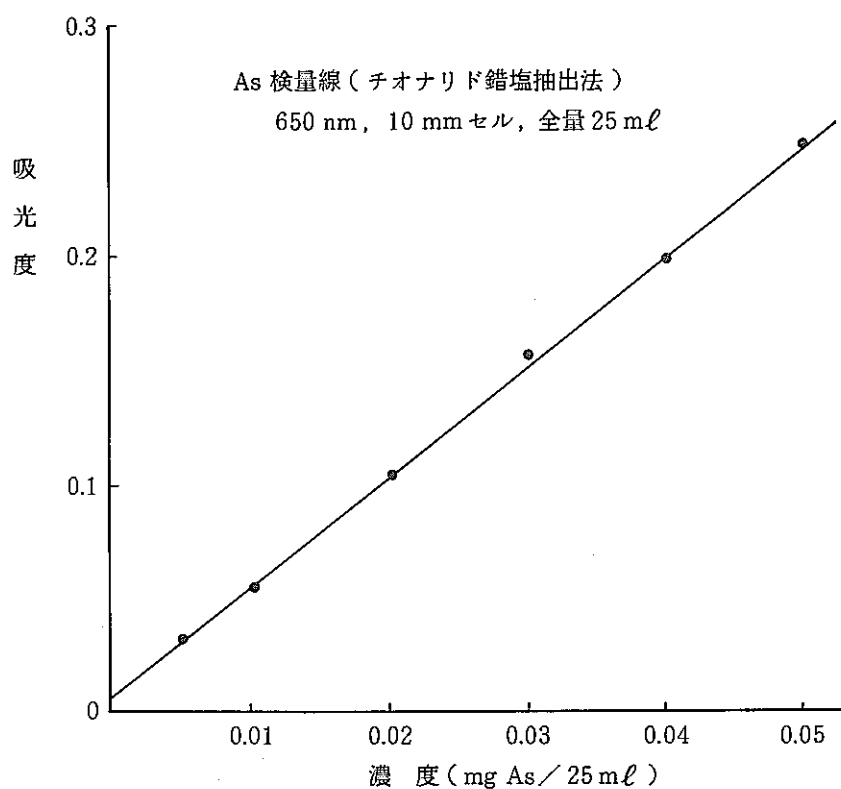
操 作	備 考
1) 試料 500 ml をコニカルビーカーに分取し, 硝酸 10 ml を加えて, 液量 10 ml まで加温濃縮し, 有機物分解をする。	1) 試料は定量範囲に入るように分取する。1)～2) の操作は保護メガネ等を着用し, フードの開口面は 10 cm 以内とすること。 試料が有機物を多く含む場合は, 分解しなくてはならない。分解の際にヒ素が 3 価の状態になると, ヒ化水素あるいは, ハロゲン化ヒ素として揮散するおそれがある。したがって分解は最初硝酸のみで濃縮分解し, 分解できなかった試料については再度, 硝酸を加える。ほとんど分解が終ったところに硫酸 10 ml を加え, 着色がなくなって硫酸白煙が生ずところで分解をやめる。ヒ化水素の吸入のないように十分注意する。
2) 放冷後, 硫酸 10 ml を静かに加え, 硫酸白煙が生ずるところまで, 加温濃縮する。	
3) 放冷後, 水で分液漏斗に移し, 全量を約 100 ml とする。硫酸 (2+1) 15 ml およびヨウ化カリウム溶液 (33 W/V %) 2 ml を加え, 振り混ぜ 15 分間静置して, ヒ素還元する。	3) 水で分液漏斗に移す際には, 硫酸の発熱に注意する。
4) 遊離したヨウ素の色が消えるまで, チオ硫酸ナトリウム溶液 (1.5 W/V %) を滴下する。さらにチオナリド溶液を 2 ml 加え, 15 分間静置する。	4) チオ硫酸ナトリウム溶液 (1.5 W/V %) を加剰に加えると, 低値となるので注意する。

操 作	備 考
5) エチルエーテル 40 ml を加え, 1 分間激しく振り混ぜて, ヒ素チオナリド錯塩を抽出し, 静置する。	7) ヘテロポリ青の発色は酸度にかなり影響される。酸濃度が高いときは, 呈色が弱く, 低いときは強くなる。したがって使用する酸やアルカリの濃度に注意して, 使用量もメスピペットで正確にとらなければならない。
6) 水相を捨てる。分液漏斗内面に水をふきつけるようにして有機層を洗浄し, 水相を捨てる。この操作を 2 回繰り返す。	
7) 硫酸 (1 + 17) 5 ml および次亜臭素酸ナトリウム溶液 3 ml を加え, 約 1 分間激しく振り混ぜて, ヒ素を酸化し, 水相に逆抽出し静置する。	
8) 水相をメスフラスコ 25 ml にとり, 5 ml の水で分液漏斗の器壁内面を洗浄し, 洗液を同じメスフラスコに入れる。これにモリブデン酸アンモニウム溶液 1 ml および硫酸ヒドラジン溶液 0.5 ml を加えさらに標線まで水を加え振り混ぜる。	
9) メスフラスコを約 50 °C の温浴で 30 分間加温し, ヘテロポリ青の発色を完成させ, 放冷後, 溶液の一部を吸収セル (10 mm) に移す。	
10) 直ちに, 波長 650 nm 付近で, その吸光度を測定し, あらかじめ作成した検量線からヒ素量の mg/l を算出する。	

6. 計 算

検量線の作成

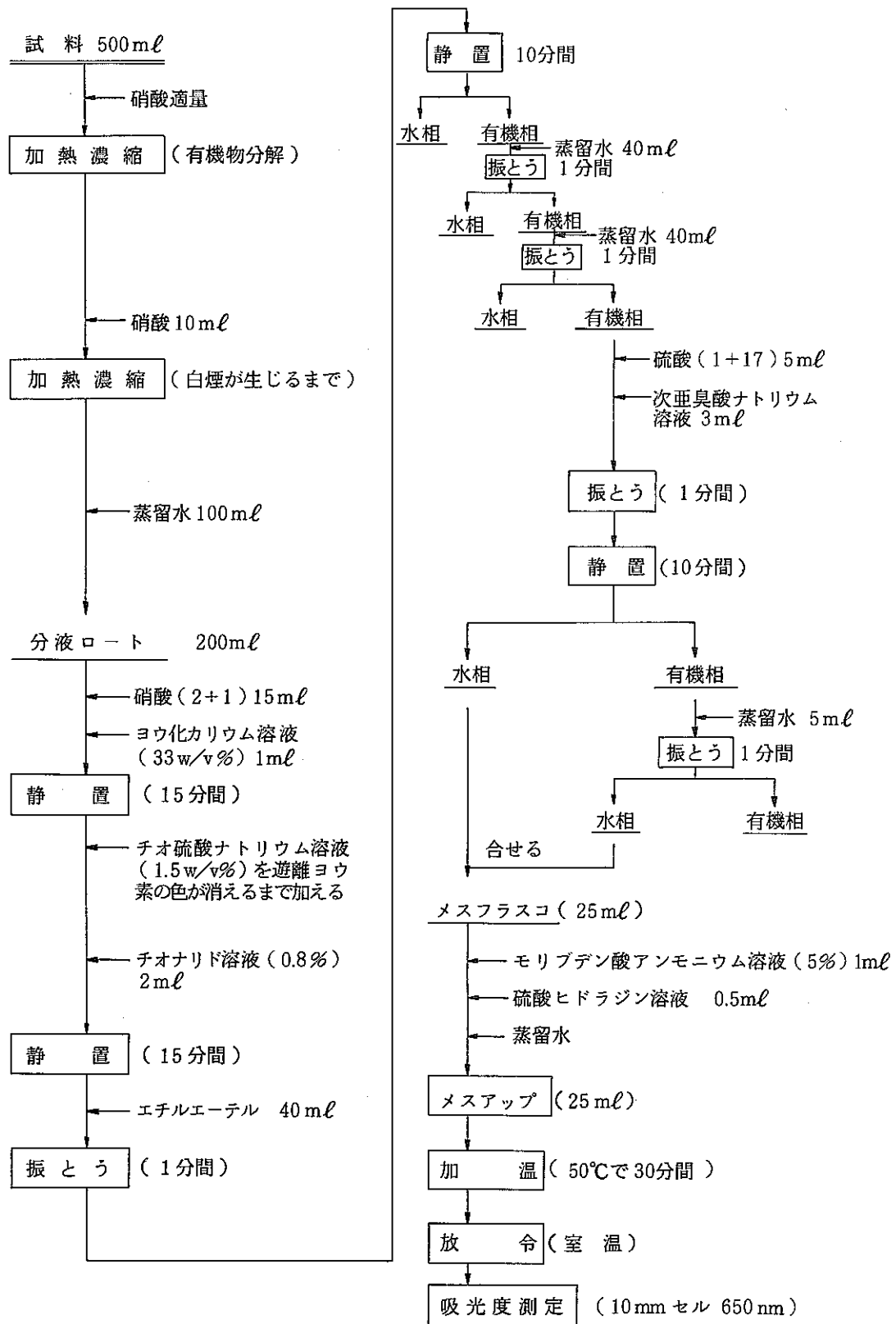
ヒ素標準液 (0.1 mg As/ml) 0 ~ 400 μ l を段階的にとり、以下分析操作 1) ~ 10) に従って操作し、ヒ素量と吸光度との関係線を作成する。



7. 文 献

- 1) 水の分析；日本分析化学会北海道支部
- 2) 中谷省三；分化, 12, 241 (1963)
- 3) 日本薬学会編；衛生試験法注解 (1956)

8. 工程図



排水中のヒ素分析法

〔原子吸光フレイム法〕

1. 要 旨

本法は、塩酸酸性の排水中のヒ素イオンを、塩化第一錫とヨウ化カリウムで3価に統一し、亜鉛粉末懸濁液を添加する。この時発生するヒ化水素を原子吸光光度計で定量する方法である。

2. 適用範囲および分析精度

本法の As 定量範囲は、0.005 ～ 0.05 mg/ℓ で繰り返し分析精度は標準偏差パーセントで3～10%である。

3. 試薬および装置

- 1) 塩酸 (1 + 1); ヒ素分析用
- 2) 硝酸
- 3) 硫酸 (1 + 1)
- 4) 過マンガン酸カリウム溶液 (0.3 W/V %); 過マンガン酸カリウム 0.3 g を水に溶かして 100 ml とする。
- 5) ヨウ化カリウム溶液 (20 W/V %); ヨウ化カリウム 20 g を水に溶かして 100 ml とする。
- 6) 塩化第一錫溶液 (20 W/V %); 塩化第一錫 20 g を塩酸に溶かして 100 ml とする。
- 7) 亜鉛粉末; ヒ素分析用亜鉛沫約 100 g に水約 15 ml を加えて練る。硬さは、棒でかきまぜたとき棒のあとがなかなか消えず、しかもペースト表面が水による光沢が生じる程度。
- 8) 塩化鉄(Ⅲ)溶液 (5 W/V %); 塩化鉄(Ⅲ)六水和物 5 g を塩酸 5 ml に溶かし、水で 100 ml とする。
- 9) 酢酸鉛飽和溶液; 酢酸鉛 (特級) 10 g を水 25 ml を加える。
- 10) ヒ素標準液 [0.1 mg As/ml]; 三酸化ヒ素 0.132 g を水酸化ナトリウム溶液 (4 W/V %) 2 ml に溶かし水で約 500 ml とする。次に、硫酸 (1 + 10) を加え微酸性としメスフラスコ 1ℓ に移し、水を標線まで加える。
- 11) 原子吸光分析装置 (日立 170 - 50 型)
- 12) ヒ素測定付属装置 (日立 508 - 0045 型)

4. 安 全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意する。
- 2) 汚染の恐れのある作業については、ゴム手袋を着用し慎重に行うこと。

3) フレームの点火および消化等の取扱いには十分注意すること。

4) 水素ガス使用後は必ずボンベの元栓を閉じ配管内の水素ガスは大気圧までさげておく。

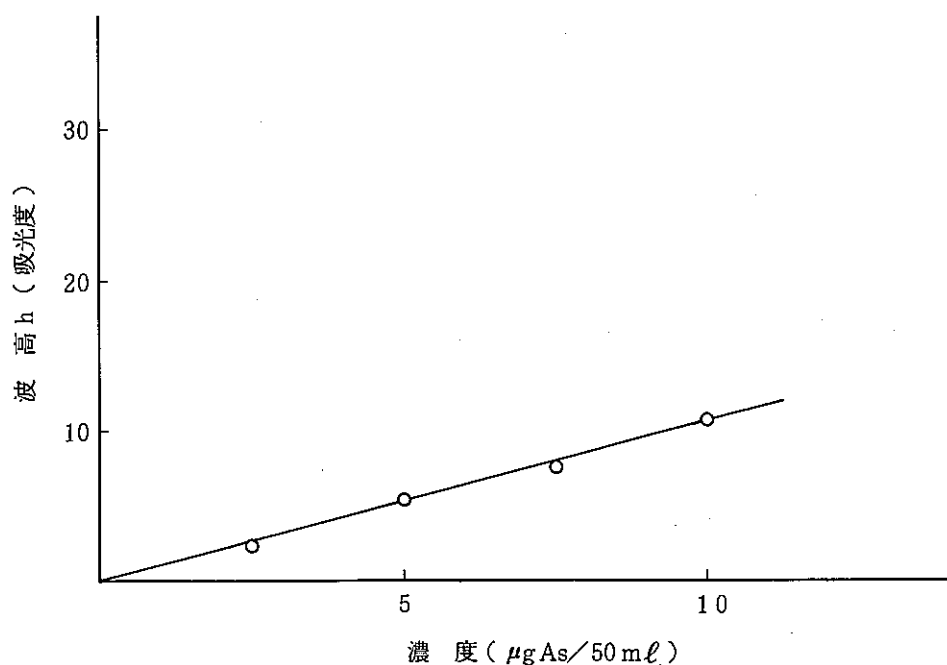
5. 分析操作

操 作	備 考
(試料の前処理)	
1) 試料 50 ml を 100 ml ビーカーにとり、硫酸(1+1) 1 ml, 硝酸 2 ml を加え、更に過マンガン酸カリウム溶液 (0.3 W/V %) を溶液が着色するまで滴加する。	1) 試料量は定量範囲(0.005~0.05 mg/l)に入るように分取すればよい。
2) サンドバス上で加熱し、硫酸の白煙が発生したら加熱をやめる。	2) 硝酸が存在すると、水酸化ヒ素の発生が阻害されるので、十分に硫酸の白煙を発生させて硝酸を除去する。
3) 放冷後、塩酸(1+1) 4 ml を加え反応容器に移し、水を加え約 20 ml とする。	
4) ヨウ化カリウム溶液(20 W/V %) 2 ml, 塩化第一錫溶液(20 W/V %) 2 ml, 塩化鉄(III) 溶液(5 W/V %) 1 ml を加え、よく振り混ぜて約 15 分間放置する。	
(測定準備)	
5) U 字管に幅 30 cm 長さ 10 cm のガーゼをつめ酢酸鉛飽和溶液を約 5 ml しみこませる。	5) うす茶色に変色したら新しい酢酸鉛飽和溶液を湿す。
6) ガラス部品およびホルダの各連絡部、摺動部にグリスをうすくぬる。	
7) 前面中央部の支柱に導入管を、前面左側に U 字管を取り付け、チューブを所定の長さに切り配管する。	7) 図 1, 2 を参照
8) 水素化ヒ素発生装置と原子吸光分析装置を連結し、系内の空気をアルゴンで置換する。	
9) 原子吸光光度計をセットアップする。	9) 原子吸光光度計のマニアル参照 Ar-H ₂ フレーム 波長 193.7 nm
10) パワースイッチを ON にし、反応容器に水 28 ml および回転子を入れ導入管を連結する。	
11) ホルダを連結し、ホルダ先端の突起が水面に接する位置に調節する。	
12) スターラチェックボタンを押し、スターラつまみを調節し、反応容器内壁近辺で液面が十分盛り上がる様にする。	

操 作	備 考
13) 浄化段階の時間を 20～30秒, 反応段階の時間を 60～90秒に設定する。 (測 定) 14) 前処理での反応容器を導入管に接続する。 15) ホールダに亜鉛沫ペーストを付ける。 16) 亜鉛沫ペーストを付けた部分が共栓部にかくれるようにホールダのつまみを引きあげ, 反応容器に装着する。 17) ホールダのつまみを押し下げ, ホールダ先端の突起先が液面にわずかに融れる位置でとめる。 18) スタートスイッチを上側に倒すと測定が進行する。 19) 空試験として, 試料と同量の水をとり, 1)～4), 10)～18) の操作を行って補正をする。 20) ヒ素標準液 0.5～10 $\mu\text{g As}$ 当量を段階的にとり 3), 4) 10)～18) の操作を行って検量線を作成する。	15) 亜鉛粉末中には, 微量のヒ素が含まれているので, 亜鉛粉末の添加量を一定にする。

6. 計 算

検出量の直線領域によって, ヒ素の濃度を求める。



7. 解説および文献

1) 工場排水試験方法 JIS K 0102

ひ素測定付属装置

- (1) タイマ (T M 1) : 浄化時間の設定
- (2) タイマ (T M 2) : 反応時間の設定
- (3) パワースイッチ : 電源の ON, OFF
- (4) スタートスイッチ : 上側に倒すと測定開始。測定が終わったら下側にする。
- (5) プログラムランプ : 進行状態の表示 1 が浄化, 2 が反応, 3 が掃引
- (6) スターラチェックボタン: 押すとスターラが回転する。
- (7) スターラつまみ : スターラの回転速度調節

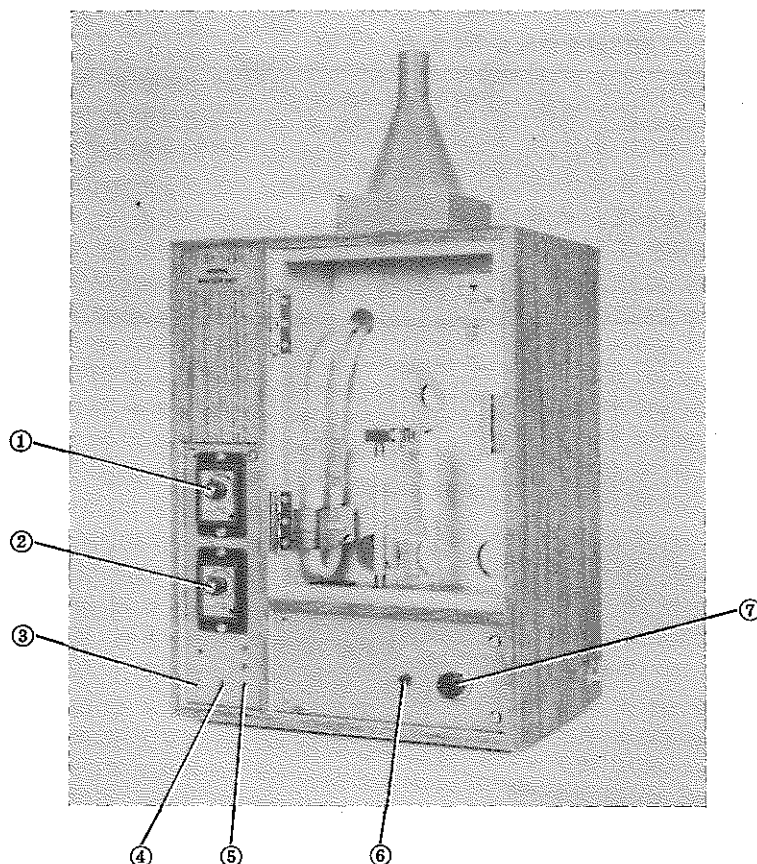


図-1 操 作 部

配 管

- (1) チューブを所定の長さに切り、図2にしたがって配管する。

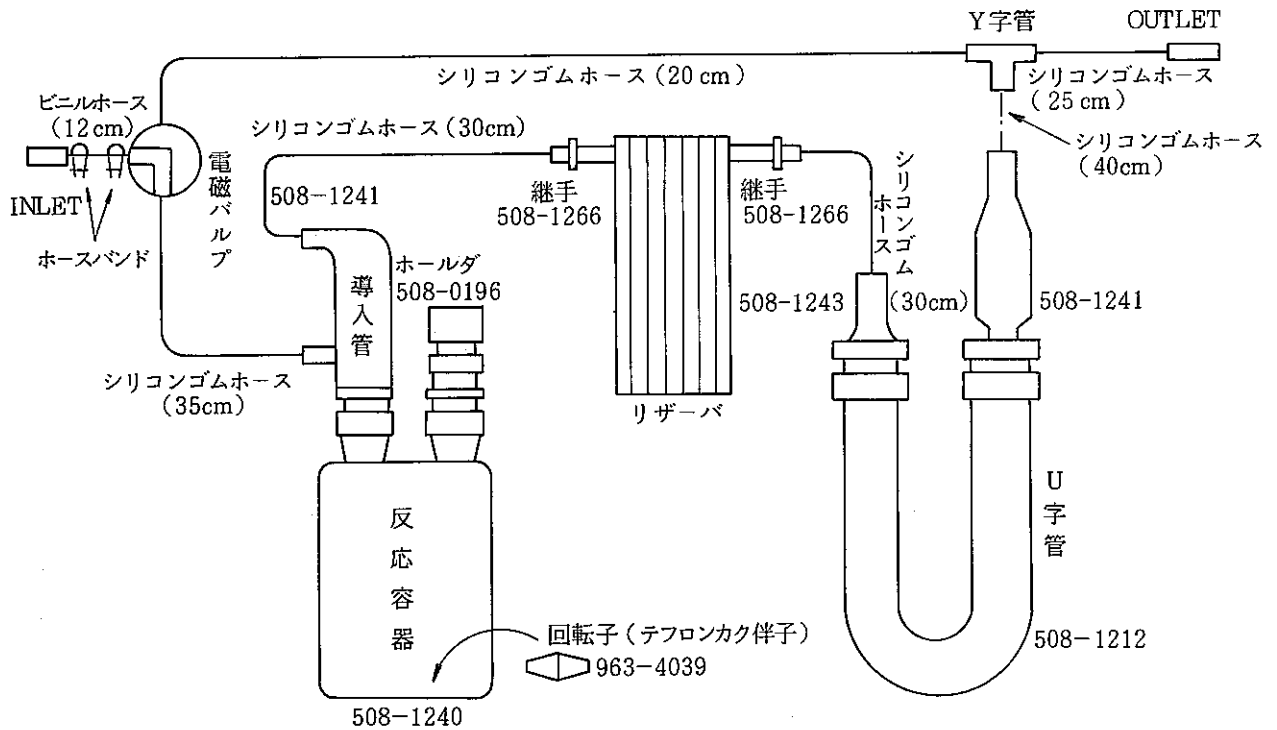


図2 内部配管

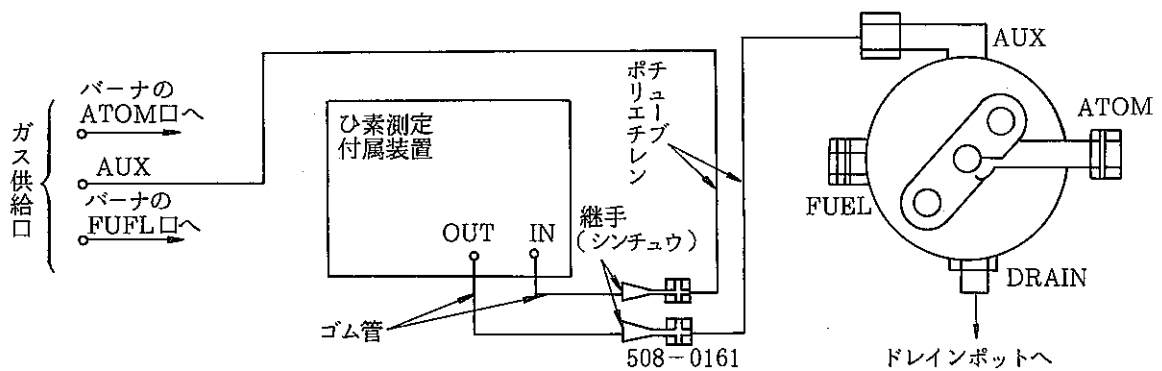
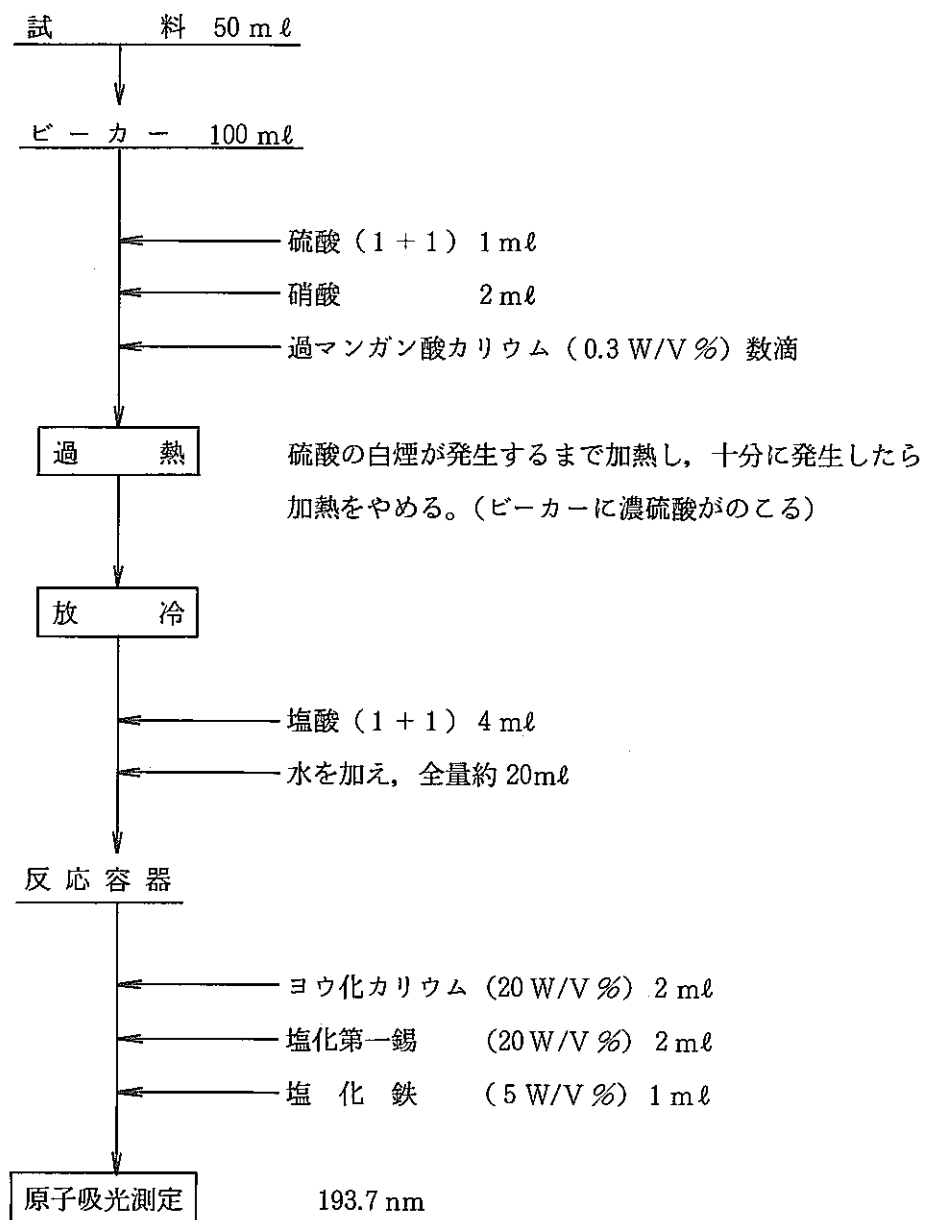


図3 外部配管

8. 工程図



排水中の全クロム分析法 〔ジフェニルカルバジド法〕

1. 要 旨

本法は、クロムイオンを過マンガン酸カリウムでクロム酸イオンに酸化したのち、ジフェニルカルバジドを作用させ、生成する赤紫の水溶液の吸光度を測定し定量する方法である。

2. 適用範囲および分析精度

本法の全 Cr の定量範囲は 0.004 ~ 0.1 mg で、この場合の分析精度は繰り返し標準偏差パーセントは 3 ~ 10 % である。

3. 試薬および装置

- 1) 硫酸 (1 + 1)
- 2) 濃硝酸
- 3) 過塩素酸
- 4) 過マンガン酸カリウム溶液 (0.3 W/V %) ; 過マンガン酸カリウム 0.3 g を水に溶かし 100 ml とする。
- 5) 亜硝酸ナトリウム溶液 (2 W/V %) ; 亜硝酸ナトリウム 2 g を水に溶かして 100 ml とする。この溶液は、使用のつど調製する。
- 6) 尿素溶液 (20 W/V %) ; 尿素 20 g を水に溶かして 100 ml とする。
- 7) エタノール (95 V/V %)
- 8) ジフェニルカルバジド溶液 (1 W/V %) ; ジフェニルカルバジド 0.5 g をアセトン 25 ml に溶かし、水 25 ml 加える。この溶液の保存期間は、約 1 週間である。
- 9) クロム標準液 (0.005 mg Cr/ml) ; 重クロム酸カリウム 1.42 g を水に溶かしメスフラスコ 1 l に入れ、水を標線まで加える。この溶液 10 ml をメスフラスコ 1 l に正しくとり、水を標線まで加える。
- 10) 光電分光光度計

4. 安 全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のない様注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。
- 4) エタノール (引火点 13 °C)、アセトン (引火点 -18 °C) は引火する危険性が高いのでみだ

りに火気に近づけてはならない。

- 5) 過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウムの取扱いにあたっては、みだりに有機物および還元剤と混合をしてはならない。爆発、発熱の可能性がある。

5. 分析操作

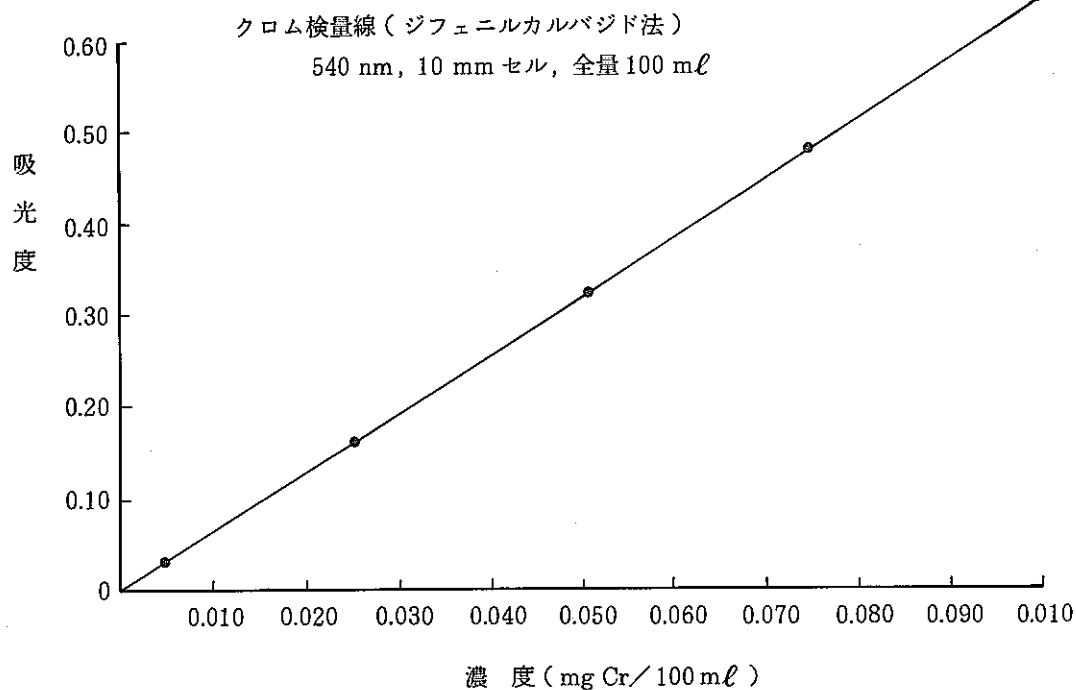
操 作	備 考
1) 試料 500 ml をコニカルビーカーに分取し、濃硝酸 10 ml を加え蒸発乾固する。	1) 試料は定量範囲に入るように分取する。1)～5)の操作は保護メガネ等を着用し、フードの開口面は10cm以内とすること。
2) 残留有機物が多い試料は、放冷後再び濃硝酸 10 ml を加え蒸発乾固する。	2) 洗濯廃水等特に有機物の多い試料については、この操作を2回以上行って大部分の有機物を分解すること。
3) 放冷後、必要に応じて濃硝酸を加え再溶解したのち過塩酸を数滴 (0.5 ml 以下) を加え、ビーカーに時計皿をして加熱する。	3) 3), 4), 5) の操作は、硝酸による有機物分解で処理できなかった試料について行う。過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また 0.5 ml 以上加えないこと。
4) 過塩素酸白煙が生じたら、直ちに時計皿をはずして蒸発乾固する。	
5) 有機物が残っている場合は、3), 4) の操作を繰り返し行い有機物を完全に分解する。	
6) 放冷後、硫酸 (1 + 1) 1.5 ml を加え加温溶解する。	6) 硫酸白煙の発生にあたっては強熱をしてはならない。
7) 放冷後、コニカルビーカー 200 ml に水で洗浄し、全量が約 50 ml になるように移す。	
8) エタノールを数滴加え、加熱し数分間煮沸し、全量が 30～40 ml になるまで濃縮し、放冷する。	8) クロム酸を還元してクロムイオンとするため、クロム酸量に合せ用いるエタノール量を加減する。
9) 過マンガン酸カリウム溶液を数滴加え、加熱して過マンガン酸の微紅色が消えたならば、更に滴加し、5分間煮沸し、微紅色が残るまでこの操作をくり返す。	
10) 放冷後、尿素溶液 (20 W/V %) 20 ml を加え、激しく搅拌しながら亜硝酸ナトリウム溶液 (2 W/V %) を滴加して過剰の過マンガン酸を分解する。	
11) メスフラスコ 100 ml に移し、少量の水で数回洗浄し、洗液もメスフラスコに移す。	

操 作	備 考
12) 液温を 15℃にし、ジェフェニルカルバジド溶液 (1 W/V%) 2 ml を加え直ちに振り混ぜ、さらに水を標線まで加えて振り混ぜ、5 分間放置後、吸収セル (10 mm) に移す。	12) 液温は発色に非常に影響する。約 15℃が最適である。
13) 直ちに波長 540 nm で吸光度測定し、あらかじめ作成した検量線からクロム量を求め濃度 (mg/l) を算出する。	13) 吸光度は 2～3 分後で最高となり徐々に減少するが、5～15 分間はあまり変化しない。また、発色後は光線からしゃ断すれば安定である。

6. 計 算

検量線の作成

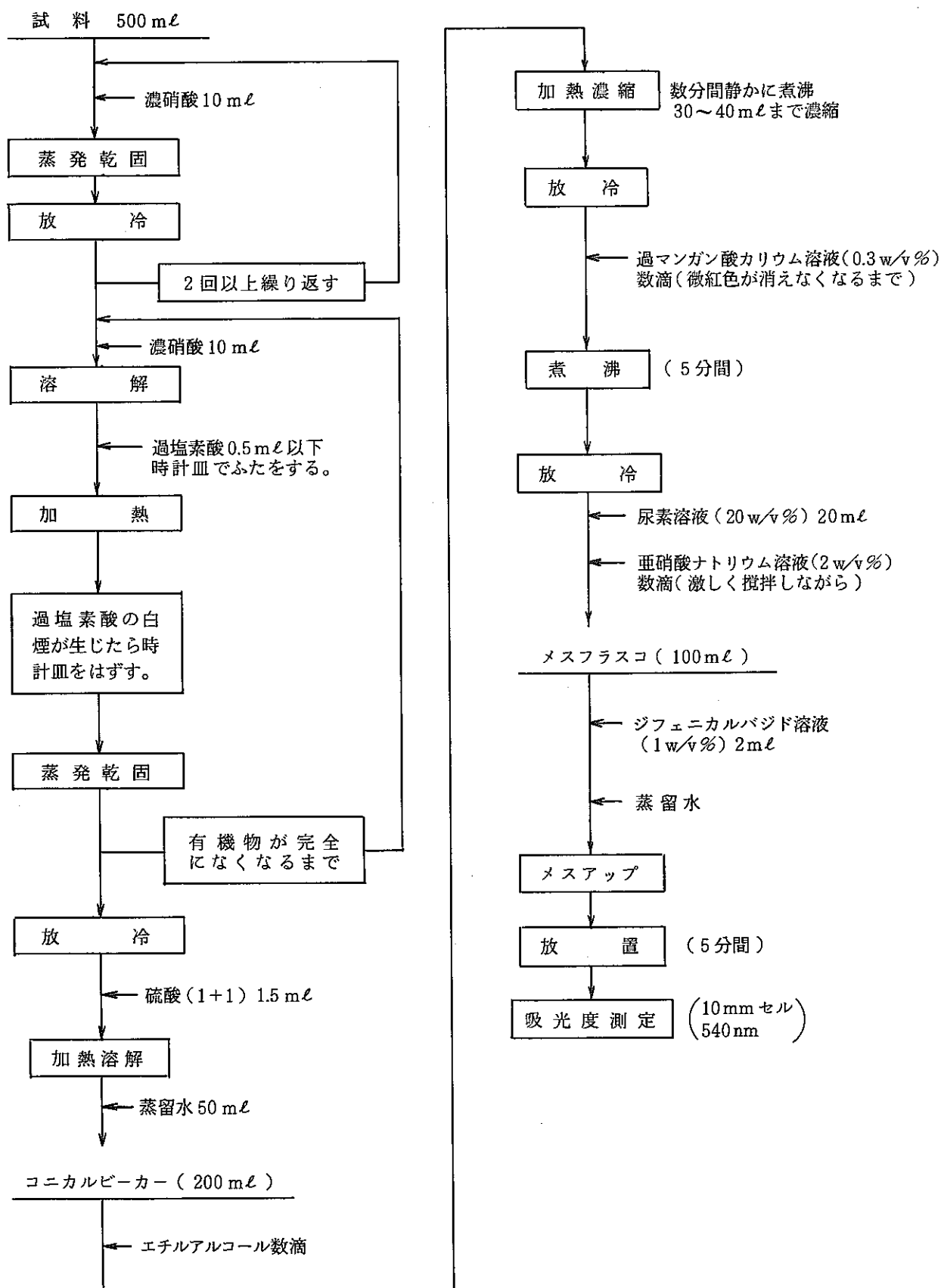
クロム標準液 (0.005 mg Cr/ml) 0～20 ml を段階的にとり以下、分析操作 9)～13) に従って操作しクロム量と吸光度の関係線を作成する。



7. 解説および文献

- 1) 工場排水試験方法 JIS K 0102
- 2) 工業用水試験方法 JIS K 0101
- 3) E. B. Sandell. "Colorimetric Determination of Traces of Metals." 3rd. ed., p. 392, Interscience Publ. (1959)

8. 工程図



排水中のクロム酸〔Cr(VI)として〕分析法 〔ジフェニルカルバジド法〕

1. 要 旨

本法は、クロム酸イオンにジフェニルカルバジドを作用させて生成する赤紫の水溶液の吸光度を測定して定量する方法である。

2. 適用範囲および分析精度

本法のCr(VI)の定量範囲は0.004～0.1 mgで、この場合の繰り返しの分析精度は標準偏差パーセントで3～10%である。

3. 試薬および装置

- 1) 硫酸(1+1)
- 2) エタノール(95 V/V%)
- 3) ジフェニルカルバジド溶液(1 W/V%) ; ジフェニルカルバジド 0.5 g をアセトン 25 ml に溶かし、水 25 ml を加える。この溶液の保存期間は、約1週間である。
- 4) クロム標準液(0.005 mg Cr/ml) ; 重クロム酸カリウム 1.42 g を水に溶かし、メスフラスコ 1 l に入れ、水を標線まで加える。この溶液 10 ml をメスフラスコ 1 l に正しくとり、水を標線まで加える。この溶液 1 ml は、クロム(Cr VI) 0.005 mg を含む。
- 5) 光度計 ; 光電分光光度計

4. 安 全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。
- 4) エタノールは、引火点が13℃で引火する危険性が高いのでみだりに火気を近づけるようなことを行ってはならない。

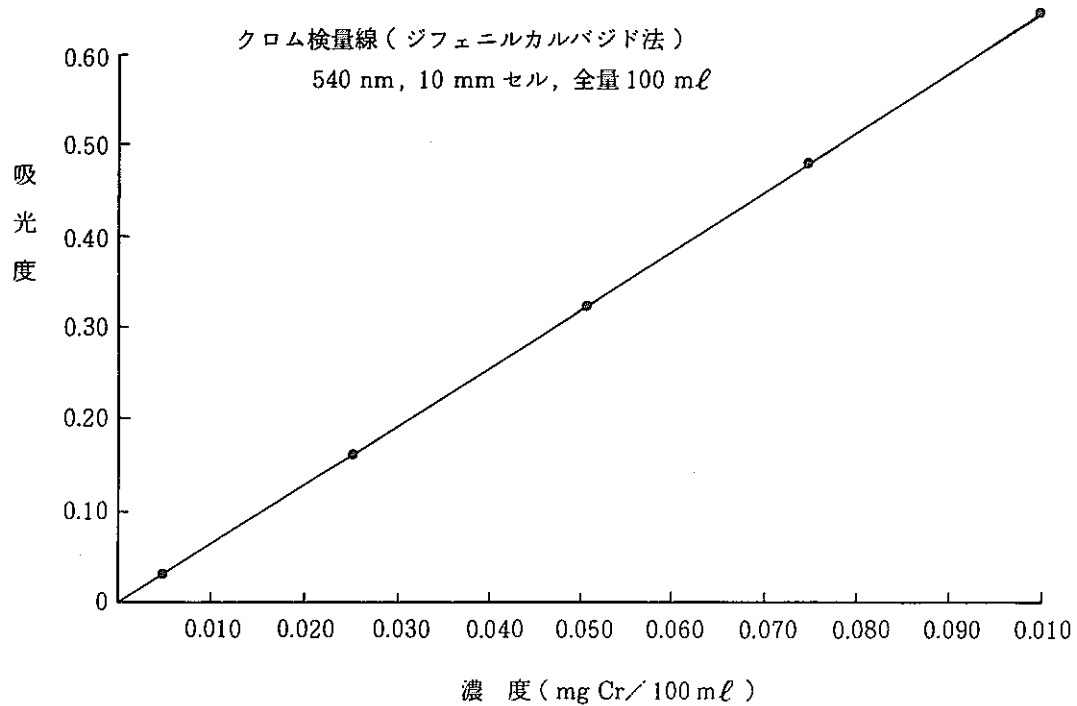
5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料 50 ml をメスフラスコにとり、硫酸 (1+1) 1.5 ml を加えて振りまぜ、液温を 15℃ に冷却する。 2) これにジフェニルカルバジド溶液 (1 W/V%) 2 ml を加え直ちに振りまぜ、水を標線まで加えて振り混ぜ、5 分間後にその一部を吸収セル (10 mm) に移す。 3) 別のビーカー 200 ml に操作 1) で分取した試料の同量を取り、硫酸 (1+1) 1.5 ml を加え、エタノール (95 V/V%) 少量を加え、煮沸してクロム酸を還元する。 4) 液温を 15℃ に冷却し、メスフラスコ 100 ml に移し入れ、これにジフェニルカルバジド溶液 (1 W/V%) 2 ml と水を標線まで加えてよく振り混ぜ、5 分後にその一部を吸収セル (10 mm) に移す。 5) この溶液を対照液として先に発色させた溶液の吸光度を波長 540 nm 付近で測定し、あらかじめ作成した検量線からクロム酸量を求め、クロム酸の mg/l を算出する。	1) 試料が着色していたり、酸性にしたとき還元作用をする物質が含まれているものは定量できない。 また試料量は定量範囲 (0.004 ~ 0.1 mg) に入るよう分取すれば良い。 5) 吸光度は発色後 2 ~ 3 分後で最高となり徐々に減少するが、5 ~ 15 分ぐらいはあまり変化しない。また発色後は光線からしゃ断すれば安定である。

6. 計 算

検量線の作成

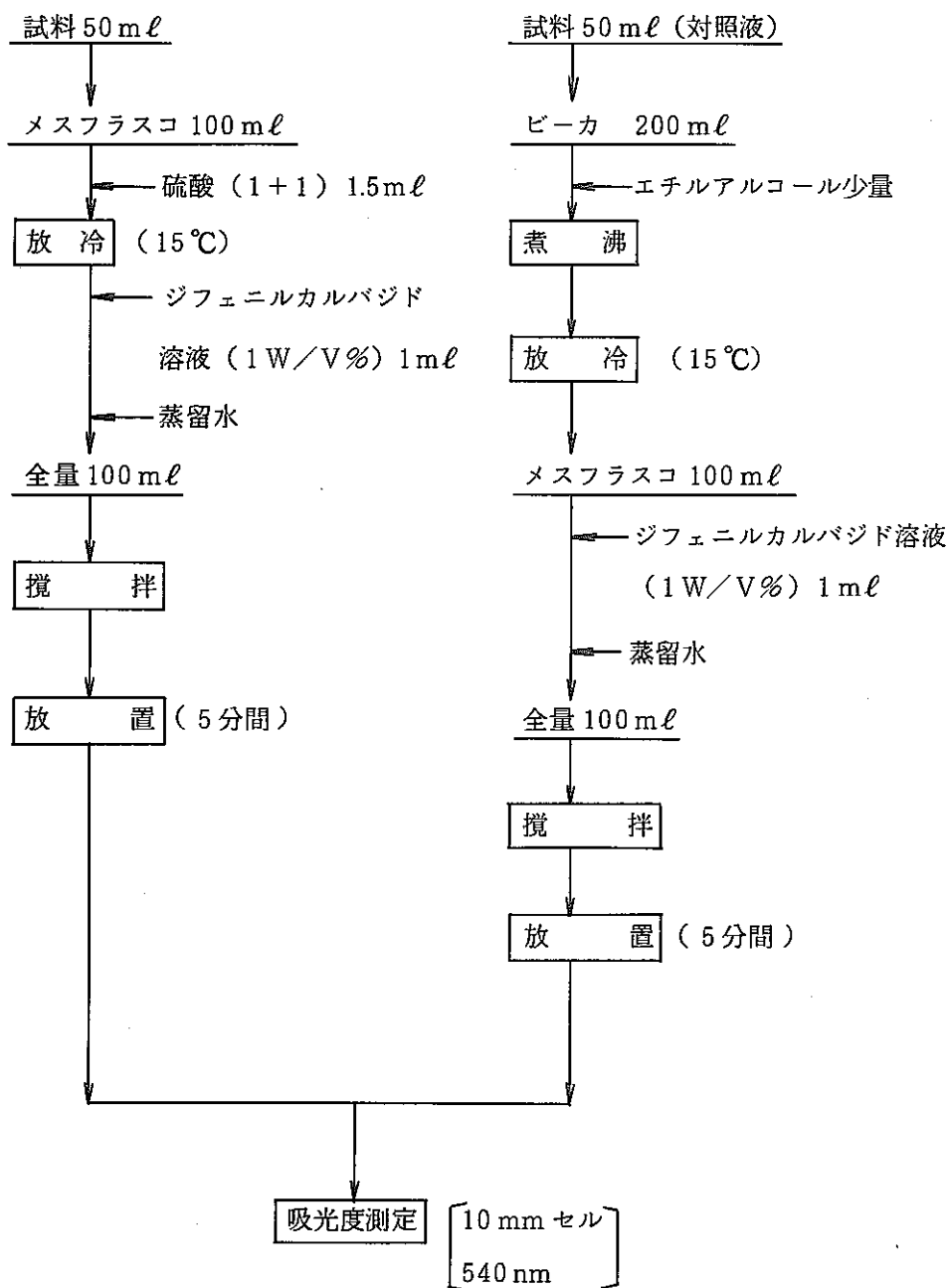
クロム標準液 (0.005 mg Cr/ml) 0 ~ 10 ml を段階的にとり、以下分析操作 1) ~ 5) に従って操作し、クロム量と吸光度との関係線を作成する。



7. 文 献

- 1) 工場排水試験方法 JIS K 0102
- 2) 水の分析 日本分析学会北海道支部

8. 工程図



排水中のシアン分析法 〔ピリジーンピラゾロン吸光光度法〕

1. 要 旨

本法は、試料水中のシアンイオンを酸性蒸留によって、シアン化水素を留出させ、これをアルカリ溶液に捕集する。中和して一定量にしたのち、この溶液の適量を取り、クロラミンT溶液を加えて塩化シアンとし、さらにピリジーンピラゾロン混液を加えて、これらと反応して生じる青色を比色定量する。

2. 適用範囲および精度

本法の CN^- の定量範囲は 0.0005 ~ 0.05 mg で、この場合の繰り返しの分析精度は標準偏差パーセントで 2 ~ 10 % である。

3. 試薬および装置

- 1) フェノールフタレイン溶液 (0.1 W/V %) ; フェノールフタレイン 0.05 g を (95 V/V %) エチルアルコール 50 ml に溶かす。
- 2) 水酸化ナトリウム溶液 (2 W/V %) ; 水酸化ナトリウム 2 g を 100 ml の水に溶かす。
- 3) EDTA 溶液 (10 W/V %) ; エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (2 水塩) 10 g 水に溶かし、水酸化ナトリウム溶液で微アルカリ性としたのち、水で 100 ml とする。
- 4) リン酸
- 5) 酢酸 (1 + 1), (1 + 49)
- 6) 緩衝液 (pH 6.8) ; リン酸一カリウム 3.4 g とリン酸二ナトリウム (無水) 3.55 g を水に溶かして、全量を 1 l とする。
- 7) クロラミンT溶液 (1 W/V %) ; クロラミンT 1.25 g を水に溶かして 100 ml とする。この溶液は使用のつど調製する。
- 8) ピリジーンピラゾロン混液 ; 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン 0.25 g を 75 °C の熱水 100 ml に溶かして室温まで冷却し (完全に溶けなくてもさしつかえない), これにビス (1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン) 0.02 g をピリジン 20 ml に溶かした液を加えて混ぜる。この溶液は、使用のつど調製する。
- 9) P-ジメチルアミノベンジリデンローダニンのアセトン溶液 (0.02 W/V %) ; P-ジメチルアミノベンジリデンローダニン 0.02 g をアセトン 100 ml に溶かす。
- 10) フルオレセインナトリウム (ウラニン) 溶液 (0.2 W/V %) ; フルオレセインナトリウム 0.2 g を 100 ml の水に溶かす。

- 11) 0.1 N 硝酸銀溶液；硝酸銀 17 g をかっ色メスフラスコ 1 ℓ にとり，水を標線まで加える。この溶液は次のようにして標定ファクターを決める。塩化ナトリウム（標準試薬）を 500～650 ℃ で 40～50 分間加熱し，デシケーター中で放冷したのち，1.461 g を溶かして 250 ml メスフラスコに入れ，水を標線まで加える。この溶液 25 ml をビペットを用いてビーカーにとり約 25 ml の水および 5 ml のデキストリン溶液（2 W/V %）を加え，フルオレセインナトリウム溶液（0.2 W/V %）3 滴を指示薬として加え，0.1 N 硝酸銀溶液で滴定する（黄緑色→赤色）。ここに要した 0.1 N 硝酸銀溶液の ml 数（x）から，次式によってファクター（F）を算出する。

$$F = \frac{25}{x}$$

- 12) シアンイオン標準原液；シアン化カリウム 2.51 g を水に溶かし，メスフラスコ 1 ℓ にとり，水を標線まで加える。この溶液の濃度は，次のようにして決める。

この溶液 100 ml を三角フラスコに正しくとり，水酸化ナトリウム（4 W/V %）を加えて，pH 11 以上とし，P-ジメチルアミノベンジリデンローダニンのアセトン溶液（0.02 W/V %）を指示薬として 0.5 ml 加え，試薬 11) で標定した硝酸銀標準溶液で滴定（黄色→赤色）する。滴定に要した 0.1 N 硝酸銀溶液の ml 数（a）から次式により，この液 1 ml 中のシアンの含量（mg CN⁻/ml）を求める（この溶液の濃度はほぼ CN⁻ 1 g/ℓ である）。

$$C = a \times F \times 0.05204$$

- 13) シアンイオン標準溶液（0.01 mg CN⁻/ml）；シアンイオンとして 10 mg に相当する量のシアンイオン標準原液をメスフラスコ 1 ℓ にとり，水酸化ナトリウム溶液（4 W/V %）50 ml を加え，水を標線まで加える。この溶液は使用のつど調整する。

- 14) 蒸留装置；右図 1

- 15) 光電分光光度計

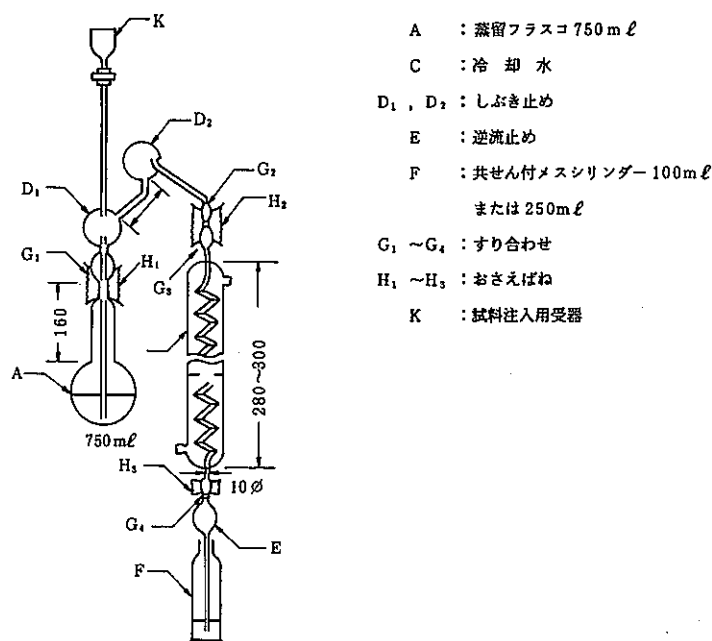


図 1 蒸 留 装 置

4. 安 全

- 1) 酸類, アルカリ類の皮ふ, 眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないよう注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業については, ゴム手袋を着用し慎重に行なうこと。
- 4) 蒸留中, シアン化ガスの吸入等のないよう, ドラフト中で行う。
- 5) エタノール (引火点 13℃), ピリジン (引火点 20℃) は, 引火危険性が高いので, みだりに火気を近づけてはならない。

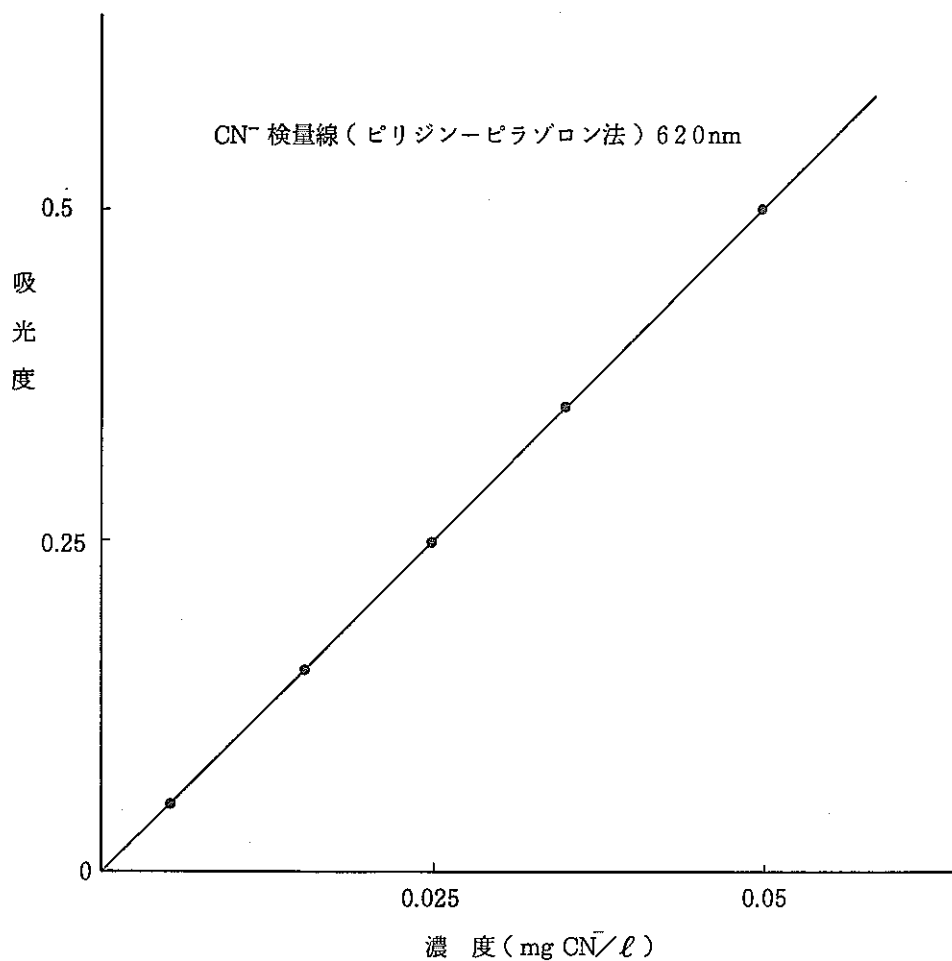
5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料 500 ml をコニカルビーカーに分取し, 指示薬としてフェノールフタレイン溶液 (0.1 W/V%) を数滴加えて酢酸 (1+49) または, 水酸化ナトリウム溶液 (2 W/V%) で中和したのち, 蒸留フラスコに移す。 2) EDTA 溶液 (10 W/V%) 10 ml, リン酸 10 ml を加え, 毎分 2~3 ml の留出速度で蒸留する。受器にメスカップ 100 ml を用い, その中に水酸化ナトリウム溶液 (2 W/V%) 20 ml を加え, 受器の液量が約 80 ml になったら蒸留をやめる。冷却器をはずし, 管内の内壁を少量の水で洗い, 洗液は受器中に加える。 3) この液を酢酸 (1+1) で約 pH 7 に中和する。さらに, メスフラスコ 100 ml に移し, 標線まで水を加える。 4) この液をホールピペット 25 ml で分取し共栓付三角フラスコに移し入れる。 5) 緩衝液 (pH 6.8) 10 ml とクロラミン T 溶液 (1 W/V%) 0.25 ml を加え, ただちに密栓して静かに振り混ぜ, 3~5 分間放置する。 6) ピリジン-ピラズロン混液 15 ml を加えて 25℃ の水浴中に約 30 分間浸し, 液の色がうすい紅色から紫色を経て安定な青になるまで発色させ, 放冷後, 溶液の一部を吸収セルに移す。 7) 直ちに, 波長 620 nm 付近で, その吸光度を測定し, あらかじめ作成した検査量から, シアンイオン量を求め, シアンイオン濃度 (mg/l) を算出する。 8) 全操作にわたって空試験を行い, 結果を補正する。	1) 試料量は定量範囲 (0.0005 ~ 0.05 mg) に入るように分取すればよい。 2) 重金属類を含まない排水の場合には, EDTA 溶液の添加を省略してもよい。冷却器の管の先端は常に液面下約 15 mm に保つ。亜硝酸イオンが共存する場合は, アミド硫酸アミド硫酸アンモニウム溶液 (10 W/V%) 1 ml を加えて妨害を防ぐ。

6. 計 算

検量線の作成

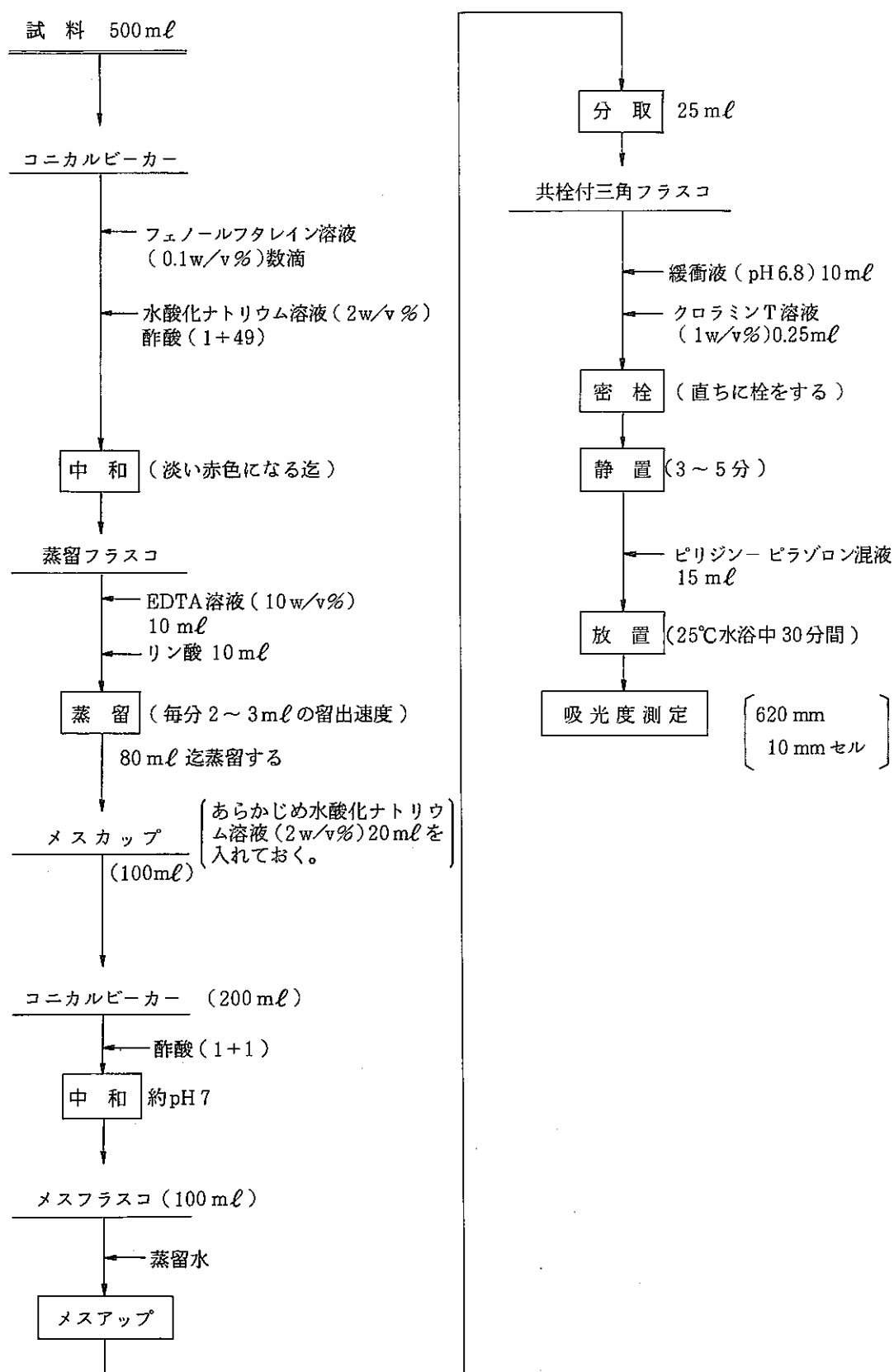
シアンイオン標準溶液 ($0.01 \text{ mg CN}^-/\text{m}\ell$) $0 \sim 5 \text{ m}\ell$ を段階的にとり、以下分析操作 1)～8) に従って操作し、シアンイオン量と吸光度との関係線を作成する。



7. 解説および文献

- 1) 工業用水試験方法, JIS K 0101
- 2) 工場排水試験方法, JIS K 0102
- 3) J Epstein. Anal. Chem. 19. 272 (1947)
- 4) 阿座上信治ほか, 工業用水, No. 77. 17 (1965)
- 5) 三村秀一, 用水と廃水, 7. 642 (1965)
- 6) 田中忠義, 藤井久継, 工業用水, No. 77. 24 (1965)

8. 工 程 図



排水中のシアン分析法

〔イオン電極法〕

1. 要 旨

本法は、試料水中のシアンイオンを酸性蒸留によって、シアン化水素を留出し、アルカリ溶液に捕集する。これをシアンイオン選択性電極で電位を測定し、シアン濃度を定量する。

2. 適用範囲および精度

本法の CN^- の定量範囲は、0.1 ~ 100 mg/l で、この場合の繰り返し分析精度は標準偏差パーセントで 5 ~ 20 % である。

3. 試薬および装置

1) フェノールフタレイン溶液 (0.1 W/V %) ; フェノールフタレイン 0.05 g を (95 V/V %) エタノール 50 ml に溶かす。

2) 水酸化ナトリウム溶液 (2 W/V %) ; 水酸化ナトリウム 2 g を 100 ml の水に溶かす。

3) EDTA 溶液 (10 W/V %) ; エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (2 水塩) 10 g を水に溶かし、水酸化ナトリウム溶液で微アルカリ性としたのち、水で 100 ml とする。

4) リン酸

5) 0.1 N 硝酸銀溶液 ; 硝酸銀 17 g を水に溶かし、かっ色メスフラスコ 1 l にとり、水を標線まで加える。この溶液は次のようにして標定し、ファクターを決める。

塩化ナトリウム (標準試薬) を 500 ~ 600 °C で 40 ~ 50 分間加熱し、デシケータ中で放冷したのち、1.461 g を水に溶かして 250 ml メスフラスコに入れ、水を標線まで加える。

この溶液 25 ml をピペットを用いてビーカーにとり、約 25 ml の水および 5 ml のデキストリン溶液 (2 W/V %) を加え、フルオレセインナトリウム溶液 (0.2 W/V %) 3 滴を指示薬として加え、0.1 N 硝酸銀溶液で滴定する (黄緑色 → 赤色)。

ここに要した 0.1 N 硝酸銀溶液の ml 数 (X) から、次式によってファクター (F) を算出する。

$$F = \frac{25}{X}$$

6) シアンイオン原液 ; シアン化カリウム 2.51 g を水に溶かし、メスフラスコ 1 l にとり、水を標線まで加える。この溶液の濃度は次のようにして決める。

この溶液 100 ml を三角フラスコに正しくとり、水酸化ナトリウム (4 W/V %) を加えて pH 11 以上とし、P-ジメチルアミノベンジリデンローダニンのアセトン溶液 (0.02 W/V %) を指示薬として 0.5 ml 加え、試薬 5) で標定した硝酸銀標準溶液で滴定 (黄色 → 赤色) する。

滴定に要した 0.1 N 硝酸銀溶液の ml 数 (a) から次式により、この液 1 ml 中のシアンの含量 (mgCN⁻/ml) を求める (この溶液の濃度はほぼ CN⁻1g/l である)。

$$\text{CN}^{-}(\text{mg/ml}) = a \times F \times 0.05204$$

7) シアンイオン標準溶液 (CN⁻ 0.04 mg/ml) ; シアンイオンとして 4 mg に相当する量のシアンイオン標準原液をメスフラスコ 100 ml にとり、水酸化ナトリウム溶液 (4 W/V %) 5 ml を加え、水を標線まで加える。

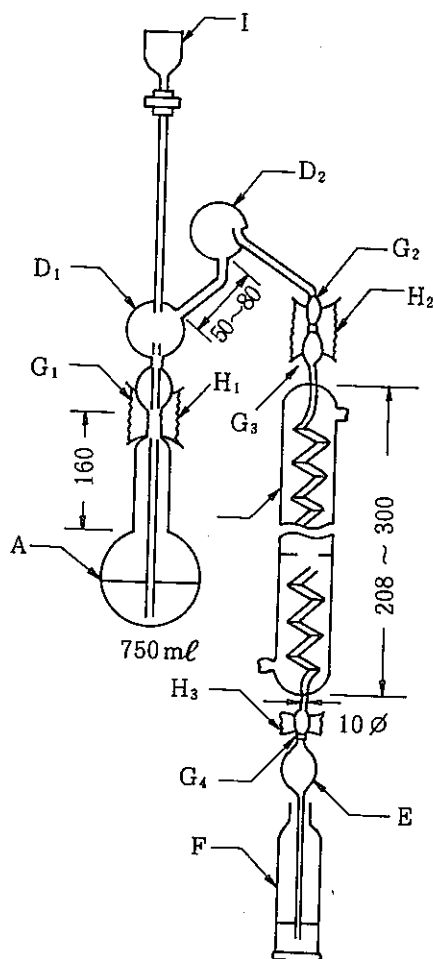
8) 蒸留装置 ; 図 1 参照

9) 電位測定メーター ; オリオン社製 901 型

10) シアンイオン選択性電極 ; オリオン社製 94-06 型

11) 比較電極 ; オリオン社製 90-01 型

単位 mm



A : 蒸留フラスコ 750 ml

C : 冷却器

D₁, D₂ : しぶき止め

E : 逆流止め

F : 共せん付メスシリンダー 100ml
または 250 ml

C₁~C₄ : すり合わせ

H₁~H₃ : おさえばね

I : 試料注入用受器

図 1 蒸 留 装 置

4. 安 全

- 1) 酸類, アルカリ類の皮ふ, 眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意すること。
- 2) 必要に応じて, 保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業については, ゴム手袋を着用し, 慎重に行うこと。
- 4) 蒸留中シアン化ガスの吸入等のないよう, ドラフト内で行なう。

5. 分析操作

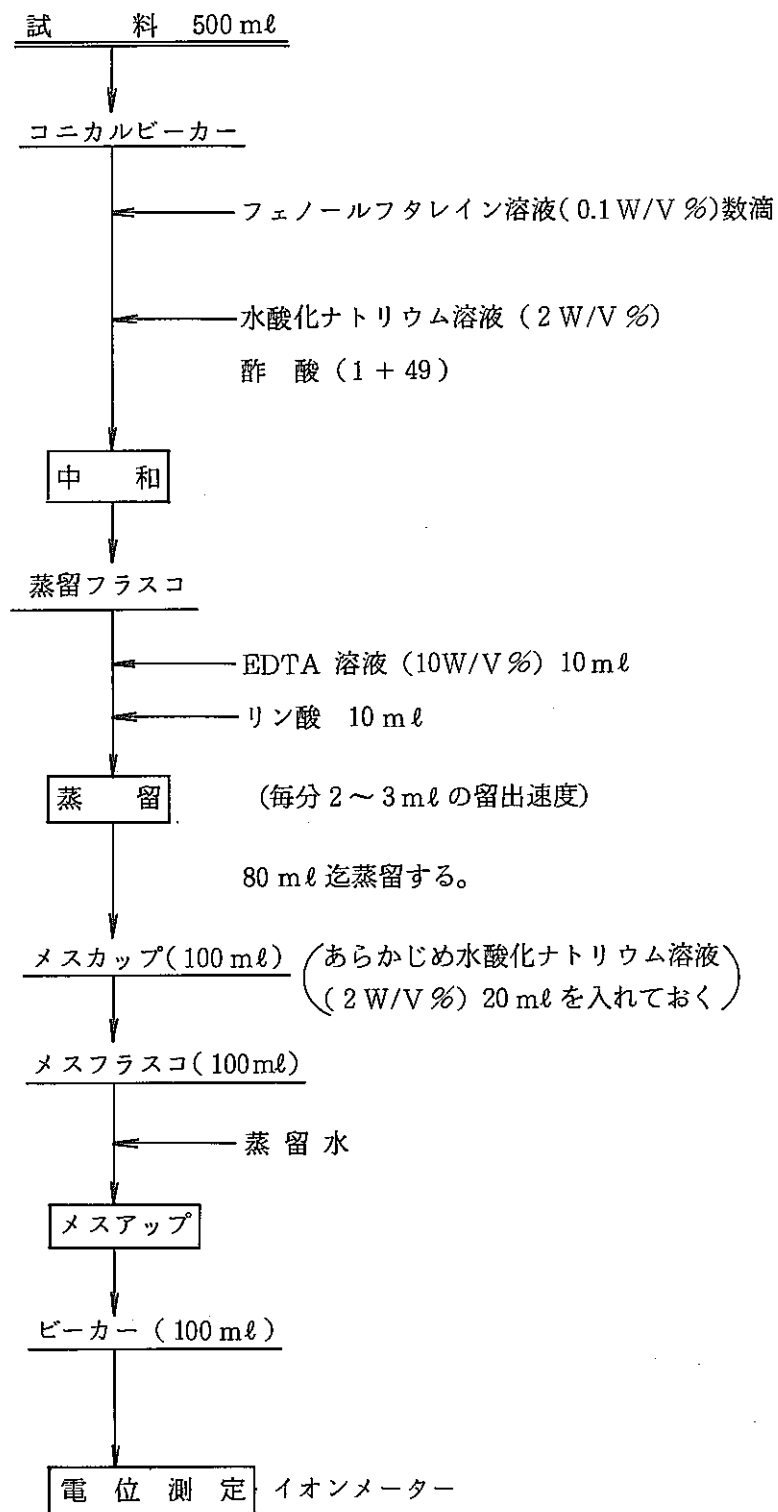
操 作	備 考
1 (蒸留操作) 1) 試料 500 ml をコニカルビーカーに分取し, 指示薬としてフェノールフタレイン溶液 (0.1 W/V %) を数滴加えて酢酸 (1+49) または, 水酸化ナトリウム溶液 (2 W/V %) で中和したのち蒸留フラスコに移す。 2) EDTA 溶液 (10 W/V %) 10 ml, リン酸 10 ml を加え, 毎分 2~3 ml の留出速度で蒸留を行なう。受器にメスカップ 100 ml を用い, その中に水酸化ナトリウム溶液 (2 W/V %) 20 ml を加え, 受器の液量が約 80 ml になったら蒸留をやめる。冷却器をはずし管の内外を少量の水で洗い, 洗液は受器中に加える。 3) この液をメスフラスコ 100 ml に移し標線まで水を加える。次にこの液を 100 ml ビーカーに移し電位を測定し濃度を求める。 4) 全操作にわたって標準試料 (20 μg, 40 μg) と空試験を行なう。 2. (電位測定メーターの操作測定) 1) A_{SENSE} と A_{REF} をショータニングストラップで短絡され, MODE スイッチが STDBY であることを確認したのち電源を ON にする。 2) MODE スイッチを CONCEN モードに合せ, リアパネルの零点調整ネジ (O_{ADJ}) で +000.0 に合せる。 3) ショータニングストラップを取り外し, A_{SENSE} にシアンイオン選択性電極, A_{REF} に比較電極を接続し, STDVALUE スイッチが 020.000 SLOPE スイッチが -59.16 であることを確認する。 4) 20 μg の標準溶液に電極を入れ, マグネチックスターラ	1 1) 試料量は, 定量範囲 (0.1~100 mg / l) に入るように分取すればよい。 2) 重金属類の含まない排水の場合には EDTA 溶液の添加を省略してもよい。冷却器の管の先端は常に液面下約 15mm に保つ。亜硝酸イオンの共存する場合は, アミド硫酸アンモニウム溶液 (10 W/V %) 1 ml を加えて妨害を除く。 2. 1) 比較電極は常時水に浸しておく。装置が安定するまで約 1 時間通電しておく。 2) 小型の $\ominus$ ドライバーで合せる。 4) 電位が安定しにくいので, 電位変

操 作	備 考
で攪拌する。電位が安定したら SET CONCN ボタンを押す。同様に、40 μg 標準液を測定し、デジタル表示が 40.0 になるように SLOPE スイッチを調整する。 5) ブランク液に電極を入れ安定したら SETBLANK ボタンを押す。 6) 試料を 100ml ビーカーに移し、マグネチックスターラで 1～2 分間攪拌したのち電位を測定し濃度を求める。 7) 測定が終わったらシアニオン選択性電極と比較電極を入力ジャックから取り外し、ショータィングストラップで、A_{SENSE} と A_{REF} を短絡し、CLEAR/READMV ボタンと SET BLANK ボタンを押す。MODE スイッチを STDBY に戻し電源を OFF にする。	化の少ない所でセットする。 5) 先に蒸留水だけで表示値を下げておくと、ブランクが安定しやすい。 6) デジタル表示値は、$\mu\text{g}/\text{Xml}$ である。 7) 比較電極の先端を水に浸し、シアニオン選択電極の先端にはカバーをしておく。

6. 解説および文献

- 1) 工場排水試験法 JIS K 0102
- 2) イオン電極方法通則 JIS K 0122

7. 工程図



排水中の鉛分析法 〔原子吸光フレイム法〕

1. 要 旨

鉛イオンとジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムが反応して生ずるキレート化合物をメチルイソブチルケトンで抽出し、原子吸光分析装置により測定し鉛を定量する。

2. 適用範囲および分析精度

本法のPbの定量範囲は0.2～0.25 mg/ℓで、この場合の繰り返し分析精度は標準偏差パーセントで2～10%である。

3. 試薬および装置

- 1) 硝酸 (1+1), (1+10)
- 2) 過塩素酸
- 3) メチルイソブチルケトン (MIBK)
- 4) アンモニア (1+1)
- 5) クエン酸二アンモニウム溶液 (10 W/V%) ; クエン酸二アンモニウム 10 g を水に溶かし 80 ml とし, アンモニア水 (1+1) を滴加して pH を約 9.0 に調節したのち液量を 100 ml とする。
- 6) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) (1 W/V%) ; ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (2 水塩) 1.0 g を水に溶かして 100 ml とする。
- 7) 鉛標準原液 (0.1 mg/ml) ; 金属鉛 (99.9 % 以上) 0.1 g を硝酸 (1+10) 50 ml に溶かし煮沸して酸化窒素ガスを追い出し, 冷却後メスフラスコ 1 ℓ に入れ硝酸 (1+1) 5 ml を加え, 水を標線まで加える。この溶液 1 ml は鉛 0.1 mg を含む。
- 8) 鉛標準液 (0.01 mg/ml) , 鉛標準原液 10 ml をメスフラスコ 100 ml に入れ硝酸 (1+1) 5 ml を加え水を標線まで加える。
- 9) 原子吸光分析装置 ;

4. 安 全

- 1) 酸類, アルカリ類の皮ふ, 眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないよう注意すること。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。
- 4) 有機溶媒の使用時は火気に注意すること。

5) フレームの点火および消火時の機器の取扱いには十分注意すること。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料をかきまぜ 500 mℓ をコニカルビーカーに分取する。	1) 試料は定量範囲に入るように分取する。2) ~ 6) の操作は保護メガネ等を着用し、フードの開口面は 10 cm 以内とすること。
2) 分取した試料に濃硝酸 10 mℓ を加え蒸発乾固する。	
3) 残留有機物が多い試料は、放冷後再び濃硝酸 10 mℓ を加えて蒸発乾固する。	3) 洗濯廃水等特に有機物の多い試料については、この操作を 2 回以上行なって大部分の有機物を分解すること。
4) 放冷後、必要に応じて濃硝酸を加え再溶解したのち過塩酸を数滴 (0.5 mℓ 以下) を加え、ビーカーに時計皿をして加熱する。	4) 4), 5), 6) の操作は、硝酸による有機物分解で処理できなかった試料について行う。過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また、0.5 mℓ 以上加えないこと。
5) 過塩素酸白煙が生じたら、直ちに時計皿をはずして蒸発乾固する。	
6) 有機物が残っている場合は、4), 5) の操作を繰り返し行い有機物を完全に分解する。	
7) 冷却後硝酸 (1 + 1) 2 mℓ および水 20 mℓ を加えて加温溶解し Na 5 A ろ紙を用いてろ過し水で洗浄する。	7) 固形物がある場合ろ過する。
8) ろ液にクエン酸二アンモニウム溶液 10 mℓ をホールピペットで加えアンモニア水 (1 + 1) で約 pH 9.0 に調節する。	8) 有機溶媒の取扱いに注意する。
9) 分液漏斗 (容量 100 mℓ) に移し入れ DDTC 溶液 10 mℓ を加え、3 分間攪拌する。さらに MIBK を正確に 10 mℓ を加え振とう器で約 5 分間振とうする。	
10) 5 分間静置し有機相と水相を分離する。有機相 (A) は乾燥ビーカーに入れ保存する。	
11) 水相に MIBK を 10 mℓ を加え抽出操作を繰り返し有機相 (B) は上記の有機相 (A) と合わせる。	
12) 乾燥ろ紙でろ過する。ろ液はメスフラスコ (容量 25 mℓ)	

操 作	備 考
に入れMIBKを標線まで加える。 13) 抽出液を原子吸光装置により所定の条件で測定する。	13) 原子吸光装置の測定条件 波 長 283.3nm 光源電流 10 mA 燃料ガス, アセチレン 1.5 ℓ/min 空 気 15 ℓ/min
14) 検量線法により鉛の濃度を求める。	14) 6. 計算参照のこと。

6. 計 算

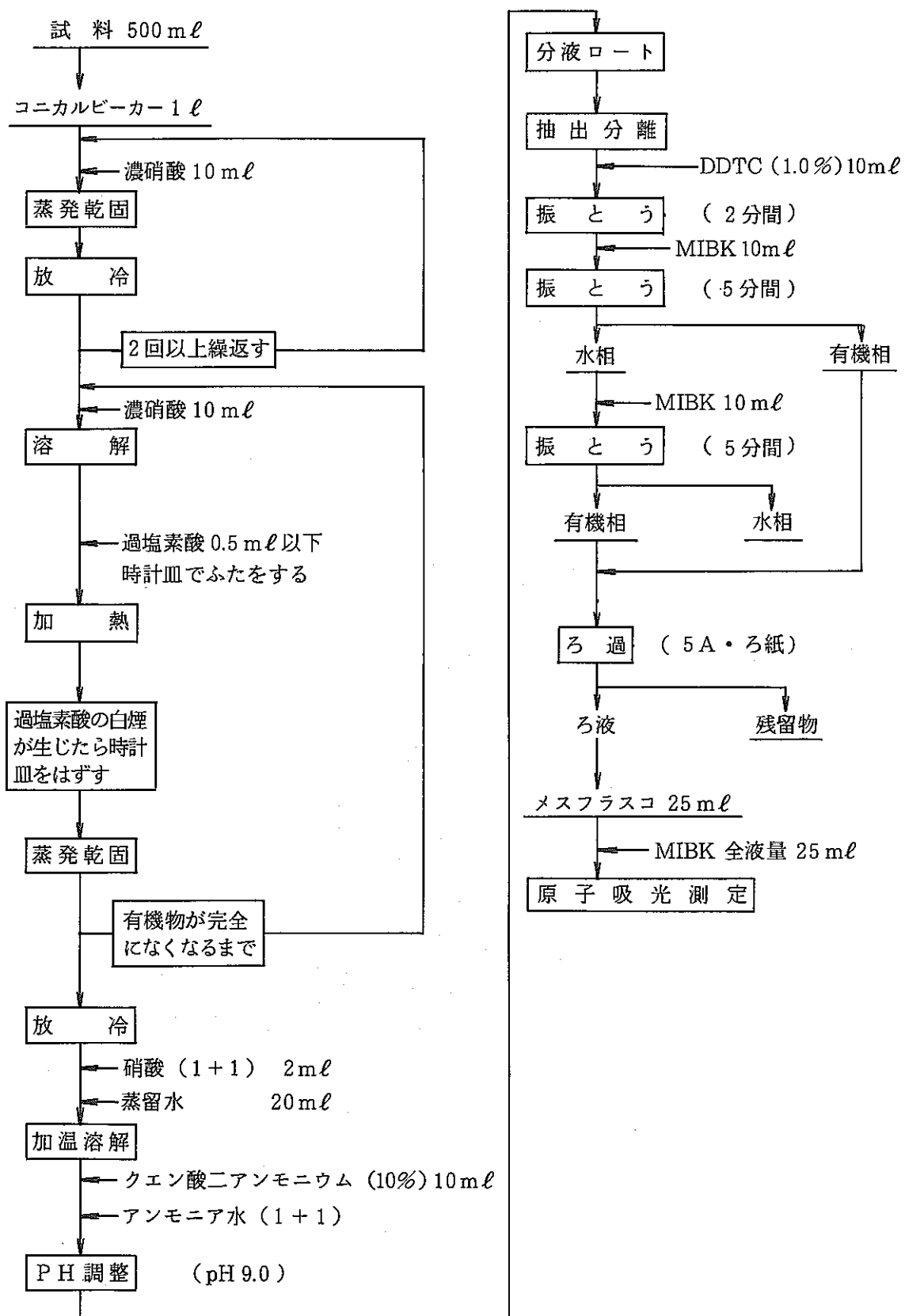
検量線の作成

鉛標準液 (0.01 mg/ℓ) を 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 ml を段階的にビーカー 100 ml にはかりとり上記のと通りの分析操作により鉛量を測定し, 横軸に鉛濃度を縦軸に吸光度をとってグラフ用紙上にプロットして作成する。つぎに試料について吸光度を測定し, 検量線の直線領域によって鉛の濃度を求め mg/ℓ の単位により試料濃度を算出する。

7. 解説および文献

- 1) 工場排水試験法 JIS K 0102
- 2) 原子吸光分析方法通則 JIS K 0121
- 3) 原子吸光分析, 保田和彦, 長谷川敬彦共著, 234 - 236p

8. 工程図



排水中の鉛分析法

〔原子吸光フレイムレス法〕

1. 要 旨

本法は、排水試料をアルゴン雰囲気中のカーボングラファイトキューベット中に直接注入しジュール熱を利用して原子化を行い原子吸光分析装置で鉛を定量する。

2. 適用範囲および分析精度

本法の Pb の定量範囲は $1 \sim 20 \text{ mg/l}$ で、この場合の繰り返し分析精度は標準偏差パーセントで $2 \sim 10 \%$ である。

3. 試薬および装置

- 1) 硝酸 (1 + 11)
- 2) 原子吸光光度計
- 3) フレイムレスアトマイザー

4. 安 全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないよう注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料をかきまぜ 100 ml ビーカーに分取する。	1) 懸濁物質がある場合、マグネチックスターラでかきまぜ均一にする。 試料量は定量範囲に入るように分取する。 1) ~ 3) の操作は保護メガネを着用しフードの開口面は 10 cm 以内とすること。
2) 分取した試料に濃硝酸 10 ml を加え蒸発乾固する。	
3) 残留有機物が多い試料は、放冷後再び濃硝酸を加え蒸発乾固する。	3) 洗濯廃水等特に有機物の多い試料については、この操作を 2 回以上行って大部分の有機物を分解する。

操 作	備 考																			
4) 放冷後、硝酸 (1 + 11) 10 ml を加え、加温溶解する。 5) 放冷後、メスフラスコ 100 ml に水で洗浄し、全量が 100 ml となる様に移す。 6) 検量線法若しくは、標準添加法により原子吸光フレイムレス法で測定する。	6) ① 測定はピーク測定なので RESPONSE つまみは最小。 ② 測定条件																			
	<table><tr><td>波 長</td><td colspan="2">283.3 (nm)</td><td>スリット</td><td>2</td></tr><tr><td></td><td>DRY</td><td>ASH</td><td>ATOM</td><td>Ar. Gas FLOW</td></tr><tr><td>電流 (A)</td><td>22</td><td>70</td><td>230</td><td rowspan="2">2.0 l/min</td></tr><tr><td>時間 (sec)</td><td>20</td><td>20</td><td>5</td></tr></table>	波 長	283.3 (nm)		スリット	2		DRY	ASH	ATOM	Ar. Gas FLOW	電流 (A)	22	70	230	2.0 l/min	時間 (sec)	20	20	5
波 長	283.3 (nm)		スリット	2																
	DRY	ASH	ATOM	Ar. Gas FLOW																
電流 (A)	22	70	230	2.0 l/min																
時間 (sec)	20	20	5																	
7) 全操作について空試験を行い、結果を補正する。	③ 原子吸光光度計、フレイムレス 取扱いを参照のこと。																			

6. 計 算

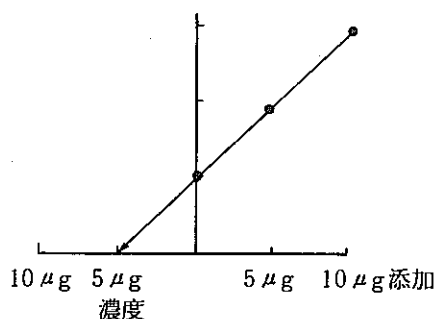
6-1 検量線作成

標準液 (0.01 mg/ml) 0.5 ~ 2.0 ml を段階的にとり 4) ~ 6) の操作を行い濃度を横軸に吸光度を縦軸にとってグラフ上にプロットして作成する。

6-2 標準添加法

測定試料を 3 サンプル中 2 サンプルに、標準液 (例えば、5 μ g, 10 μ g 等) を添加し、それぞれの吸光度を測定しグラフ上にプロットし外挿で濃度を求める。ただし添加量についてはその都度試料状態によって決定する。

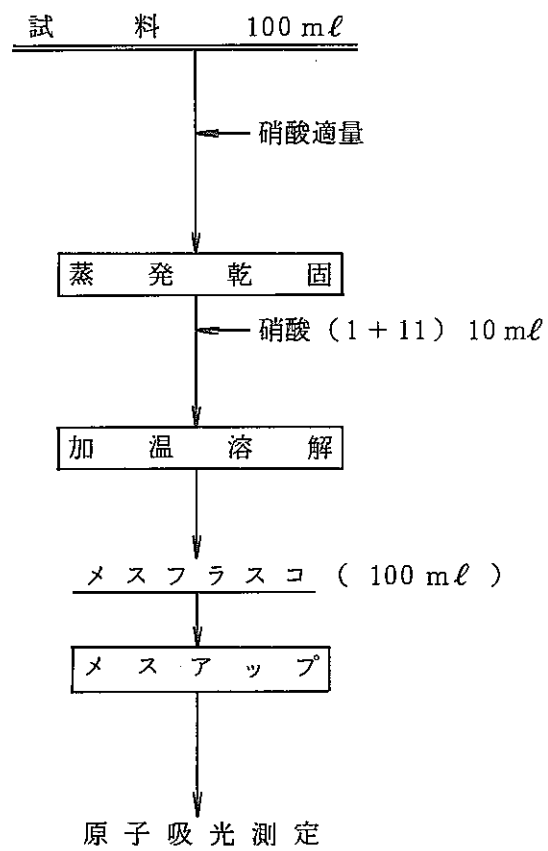
例.



7. 解説と文献

- 1) 工場排水試験法 JIS K 0102
- 2) 水の分析 日本分析化学会北海道支部

8. 工程図



波長：283.3 nm

スリット：2 (1.1 nm)

排水中のカドミウム分析法

〔原子吸光フレイム法〕

1. 要 旨

カドミウムイオンがジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムと反応して生ずる、キレート化合物をメチルイソブチルケトンで抽出し原子吸光分析装置により測定しカドミウムを定量する。

2. 適用範囲および分析精度

本法の Cd の定量範囲は $0.04 \sim 1.5 \text{ mg/l}$ で、この場合の繰り返し分析精度は標準偏差パーセント 2 ～ 10 % である。

3. 試薬および装置

- 1) 硝酸 (1 + 1), (1 + 10)
- 2) 過塩素酸
- 3) メチルイソブチルケトン (MIBK)
- 4) アンモニア水 (1 + 1)
- 5) クエン酸二アンモニウム溶液 (10 W/V %) ; クエン酸二アンモニウム 10 g を水に溶かして 80 ml とする。アンモニア水 (1 + 1) を滴加して pH を約 9.0 に調節したのち液量を 100 ml とする。
- 6) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) (1 W/V %) ; ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (2 水塩) 1.0 g を水に溶かして 100 ml とする。
- 7) カドミウム標準原液 (0.1 mg/ml) ; 金属カドミウム (99.9 % 以上) を使用する。
カドミウム標準液 (0.01 mg/ml)
- 8) 原子吸光分析装置 ; (日立 170 - 50 型)

4. 安 全

- 1) 酸類, アルカリ類の皮ふ, 眼への飛散および濃厚ガスの吸入のないよう注意すること。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。
- 4) 有機溶媒の使用時は火気に注意すること。
- 5) フレイムの点火および消火等の取扱には十分注意すること。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料 500 mℓ をコニカルビーカーに分取する。	1) 試料は定量範囲に入るように分取する。1) ~ 5) の操作は、保護メガネを着用しフードの開口面は 10 cm 以内とする。
2) 分取した試料に濃硝酸 10 mℓ を加え蒸発乾固する。	
3) 残留有機物が多い試料は、放冷後再び濃硝酸 10 mℓ を加え蒸発乾固する。	3) 洗濯廃水等特に有機物の多い試料は、この操作を 2 回以上行って大部分の有機物を分解すること。
4) 放冷後、必要に応じて濃硝酸を加え、再溶解したのち過塩素酸を数滴 (0.5 mℓ 以下) を加え、ビーカーに時計皿をして加熱する。	4) 4), 5), 6) の操作は、硝酸による有機物分解で処理できなかった試料について行う。 過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴加すること。また 0.5 mℓ 以上加えないこと。
5) 過塩素酸の白煙が生じたら直ちに時計皿をはずして蒸発乾固する。	
6) 有機物が残っている場合は、4), 5) の操作を繰り返し行い有機物を完全に分解する。	
7) 冷却後、硝酸 (1 + 1) 2 mℓ および水 20 mℓ を加えて加温溶解し、Na 5 A ろ紙を用いてろ過し水で洗浄する。	7) 固形物がある場合ろ過する。
8) ろ液にクエン酸二アンモニウム溶液 10 mℓ をホールピペットで加え、アンモニア水 (1 + 1) で約 pH 9 に調整する。	8) カドミウム量に比べ鉄量が多量に存在する試料の鉄の分離を行った場合 pH 9 以上で抽出操作をする。
9) 分液漏斗 (容量 100 mℓ) に移し入れ、DDTC 溶液を 10 mℓ 加え、3 分間かくはんする。さらに MIBK を正確に 10 mℓ を加え振とう器で約 5 分間激しく振る。	9) 有機溶媒の取扱いに注意する。
10) 5 分間静置し、有機相と水相を分離する。有機相 (A) は乾燥ビーカーに入れ保存する。	
11) 水相に MIBK を 10 mℓ を加え抽出操作を繰り返し、有機相 (B) は上記の有機相 (A) と合せる。乾燥ろ紙でろ過する。ろ液はメスフラスコ (容量 25 mℓ) に入れ MIBK を標線まで加える。	

操 作	備 考
12) 抽出液を原子吸光装置により所定の条件で測定する。	12) 原子吸光装置の測定条件 波長 228.8 nm, 光源電流 10mA 燃料ガス, アセチレン 1.5 ℓ/min 空 気 15 ℓ/min アセチレンガスを用いる場合は逆 火と爆発を嚴重に注意する。
13) 検量線によりカドミウムの濃度を求める。	

6. 計 算

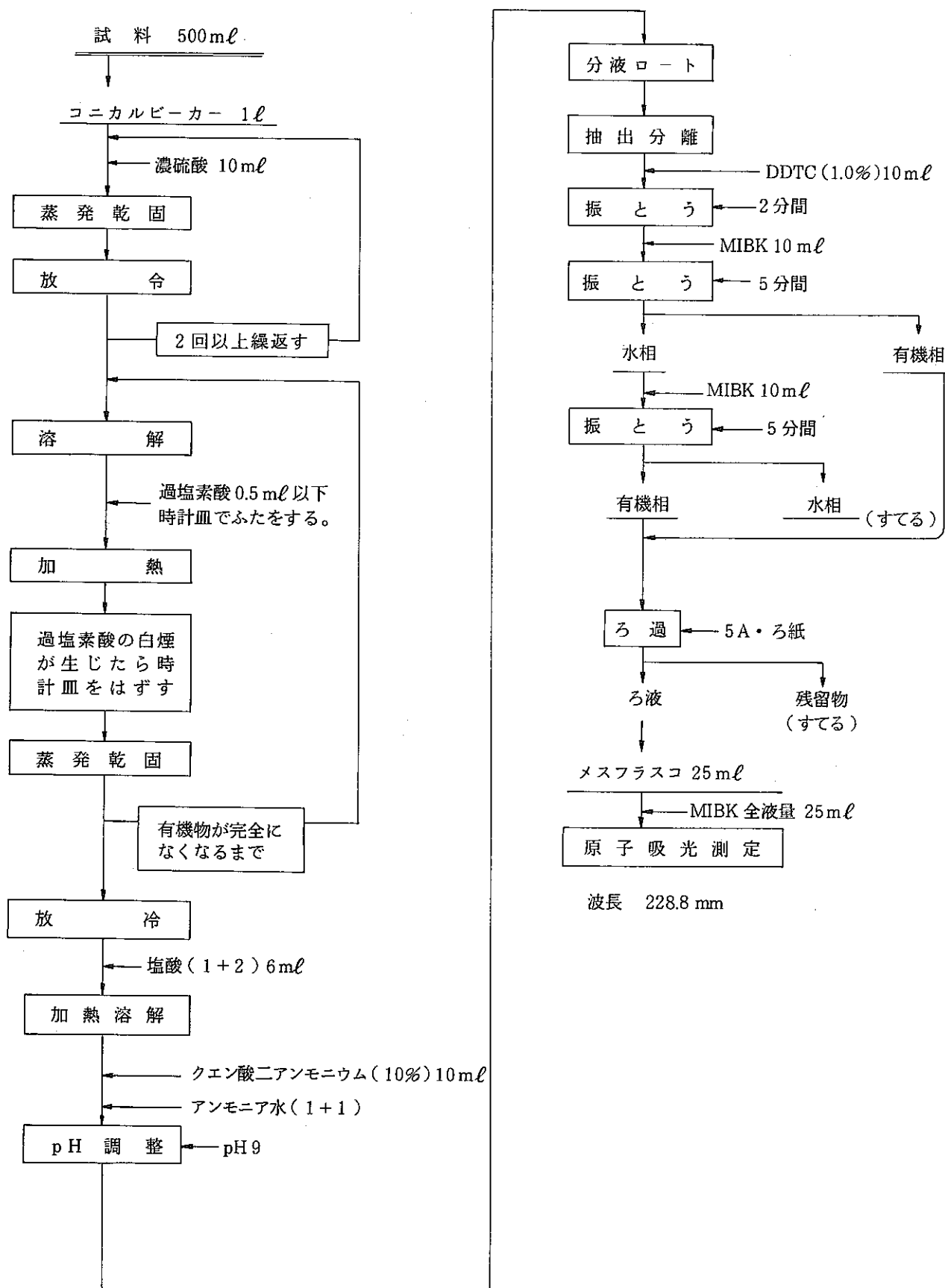
検量線の作成

カドミウム標準液 (0.01 mg/ℓ) を 0.1, 0.3, 0.6, 1.0 ml を段階的にビーカー 100 ml に
はかりとり, 上記の通り分析操作をつづけカドミウム量を測定し, カドミウム濃度を横軸に吸光
度を縦軸にとってグラフ用紙上にプロットして作成する。つぎに試料について吸光度を測定し,
検量線の直線領域によってカドミウムの濃度を求め mg/ℓ の単位により試料濃度を算出する。

7. 解説および文献

- 1) 工場排水試験法 JIS K 0102
- 2) 原子吸光分析方法通則 JIS K 0121
- 3) 原子吸光分析 保田和彦, 長谷川敬彦著 234 ~ 236 P

8. 工 程 図



排水中のカドミウム分析法

〔原子吸光フレイムレス法〕

1. 要 旨

本法は、排水試料をアルゴン雰囲気中のカーボングラファイトキューベット中に直接注入しジュール熱を利用して原子化を行い原子吸光分析装置でカドミウムを定量する。

2. 適用範囲および分析精度

本法のCdの定量範囲は0.05～2 mg/ℓで、この場合の繰り返し分析精度は標準偏差パーセントで2～10%である。

3. 試薬および装置

- 1) 硝酸(1+1)
- 2) 原子吸光光度計
- 3) フレイムレスアトマイザー

4. 安 全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないよう注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料をかきまぜ100 mℓビーカーに分取する。	1) 懸濁物質がある場合、マグネチックスターラでかきまぜ均一にする。 試料量は定量範囲に入るように分取する。
2) 分取した試料に濃硝酸10 mℓを加え蒸発乾固する。	1)～3)の操作は保護メガネを着用しフードの開口面は10 cm以内とすること。
3) 残留有機物が多い試料は、放冷後再び濃硝酸を加え蒸発乾固する。	3) 洗濯廃水等特に有機物の多い試料については、この操作を2回以上行って大部分の有機物を分解する。

操 作	備 考																			
4) 放冷後、硝酸 (1 + 11) 10 ml を加え、加温溶解する。 5) 放冷後、メスフラスコ 100 ml に水で洗浄し、全量が 100 ml となる様に移す。 6) 検量線法若しくは、標準添加法により原子吸光フレイムレス法で測定する。	6) ① 測定はピーク測定なので RESPONSE つまみは最小。 ② 測定条件 <table> <tr> <td>波 長</td><td colspan="2">228.8 (nm)</td><td>スリット</td><td>2</td></tr> <tr> <td></td><td>DRY</td><td>ASH</td><td>ATOM</td><td>Ar, Gas FLOW</td></tr> <tr> <td>電流 (A)</td><td>22</td><td>50</td><td>160</td><td rowspan="2">2.0 l/min</td></tr> <tr> <td>時間 (sec)</td><td>20</td><td>30</td><td>7.5</td></tr> </table> ③ 原子吸光光度計、フレイムレス 取扱いを参照のこと。	波 長	228.8 (nm)		スリット	2		DRY	ASH	ATOM	Ar, Gas FLOW	電流 (A)	22	50	160	2.0 l/min	時間 (sec)	20	30	7.5
波 長	228.8 (nm)		スリット	2																
	DRY	ASH	ATOM	Ar, Gas FLOW																
電流 (A)	22	50	160	2.0 l/min																
時間 (sec)	20	30	7.5																	
7) 全操作について空試験を行い、結果を補正する。																				

6. 計算

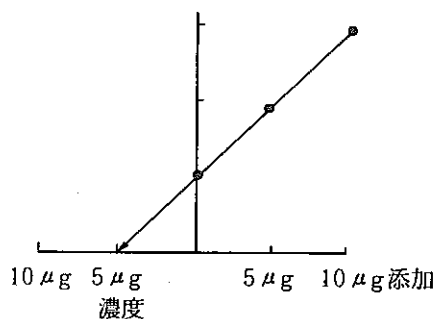
6-1 検量線作成

標準液 (1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 50 ~ 200 μl を段階的にとり 4) ~ 6) の操作を行い、濃度を横軸に吸光度を縦軸にとってグラフ上にプロットして作成する。

6-2 標準添加法

測定試料を3サンプル中2サンプルに標準液（例えば、5 μg 、10 μg 等）を添加し、それぞれの吸光度を測定しグラフ上にプロットし外挿で濃度を求める。ただし添加量についてはその都度試料状態によって決定する。

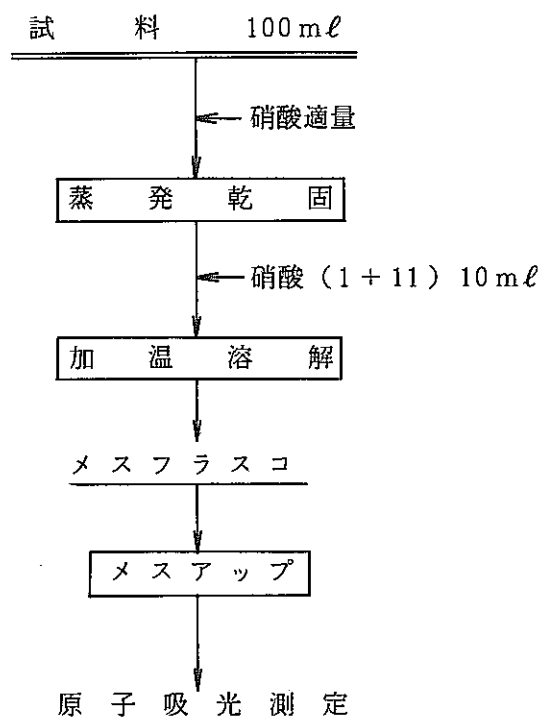
例.



7. 解説と分献

- 1) 工場排水試験法 JIS K 0102
2) 水の分析 日本分析化学会北海道支部

8. 工程図



測定波長 ; 228.8 nm

スリット ; 2 (1.1 nm)

排水中の亜鉛分析法 〔原子吸光フレイム法〕

1. 要 旨

亜鉛イオンがエチルジチオカルバミン酸ナトリウムと反応して生ずるキレート化合物をメチルイソブチルケトンで抽出し、原子吸光分析装置により測定して亜鉛イオンを定量する。

2. 適用範囲および分析精度

本法の Zn の定量範囲は 0.01 ~ 1.5 mg/l で、この場合の繰り返し分析精度は標準偏差パーセントで 2 ~ 10% である。

3. 試薬および装置

- 1) 硝酸 (1 + 1)
- 2) 塩酸 (1 + 1) (1 + 10)
- 3) 無水硫酸ナトリウム
- 3) 過酸化水素水
- 4) メチルイソブチルケトン (MIBK)
- 5) アンモニア水 (1 + 1)
- 6) クエン酸二アンモニウム溶液 (10W/V %); クエン酸二アンモニウム 10g を水に溶かして、80 ml とし、アンモニア水 (1 + 1) を滴加して pH を約 9.0 に調節したのち液量を 100 ml とする。
- 7) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) (1 W/V %); ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (2 水塩) 1.0g を水に溶かして 100 ml とする。
- 8) 亜鉛標準原液 (0.1 mg/ml); 金属亜鉛 (99.9 %) を使用する。
- 9) 亜鉛標準液 (0.01 mg/ml)
- 10) 原子吸光分析装置; (日立 170 - 50 型)

4. 安 全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないよう注意すること。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。
- 4) 有機溶媒の使用時は火気に注意すること。
- 5) フレイムの点火および消火等の取扱には十分注意すること。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料をかきまぜ 500 ml をコニカルビーカーに正確に分取する。	1) 懸濁物がある場合、マグネチックスターラーでかきまぜ均一にする。試料は定量範囲に入るように分取する。1)～5) の操作は保護メガネ等を着用し、フードの開口面は 10 cm 以内とすること。
2) 分取した試料に濃硝酸 10 ml を加え蒸発乾固する。	
3) 残留有機物が多い試料は、放冷後再び濃硝酸 10 ml を加え蒸発乾固する。	3) 洗濯廃水等特に有機物の多い試料については、この操作を 2 回以上行って大部分の有機物を分解すること。
4) 放冷後必要に応じて濃硝酸を加え再溶解したのち過塩酸を数滴 (0.5 ml 以下) を加え、ビーカーに時計皿をして加熱する。	4) 4), 5), 6) の操作は、硝酸による有機物分解で処理できなかった試料について行う。過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また 0.5 ml 以上加えないこと。
5) 過塩素酸白煙が生じたら直ちに時計皿をはずして蒸発乾固する。	
6) 有機物が残っている場合は 4), 5) の操作を繰り返し行い有機物を完全に分解する。	
7) 冷却後硝酸 (1 + 1) 2 ml および水 20 ml を加えて加熱溶解し Na 5 A ろ紙を用いてろ過し水で洗浄する。	7) 固形物がある場合ろ過する。
8) ろ液にクエン酸二アンモニウム溶液 (10 w/v %) 10 ml をホールピペットで加えアンモニア水 (1 + 1) で約 pH 9.0 に調整する。	
9) 分液漏斗 (容量 100 ml) に移し入れ、DDTC 溶液を 10 ml を加え、3 分間かくはんする。さらに MIBK 10 ml を加え振とう器で約 5 分間激しく振る。	9) 有機溶媒の取り扱いに注意する。
10) 5 分間静置し、有機相と水相を分離する。有機相 (A) は乾燥ビーカーに入れ保存する。	
11) 水相に MIBK 10 ml を加え抽出操作を繰り返し有機相 (B) は上記の有機相 (A) と合せる。乾燥ろ紙でろ過する。ろ液はメスフラスコ (容量 25 ml) に入れ MIBK を標線まで加える。	
12) 抽出液を原子吸光装置により所定の条件で測定する。	12) 原子吸光装置の測定条件 波長 213.9 nm 光源電流 10 mA

操 作	備 考
13) 検量線法により亜鉛の濃度を求める。	燃料ガス, アセチレン 1.5 ℓ/min 空 気 15 ℓ/min アセチレンガスを使用するとき逆 火と爆発を厳重に注意する。 13) 6. 計算参照のこと。

6. 計 算

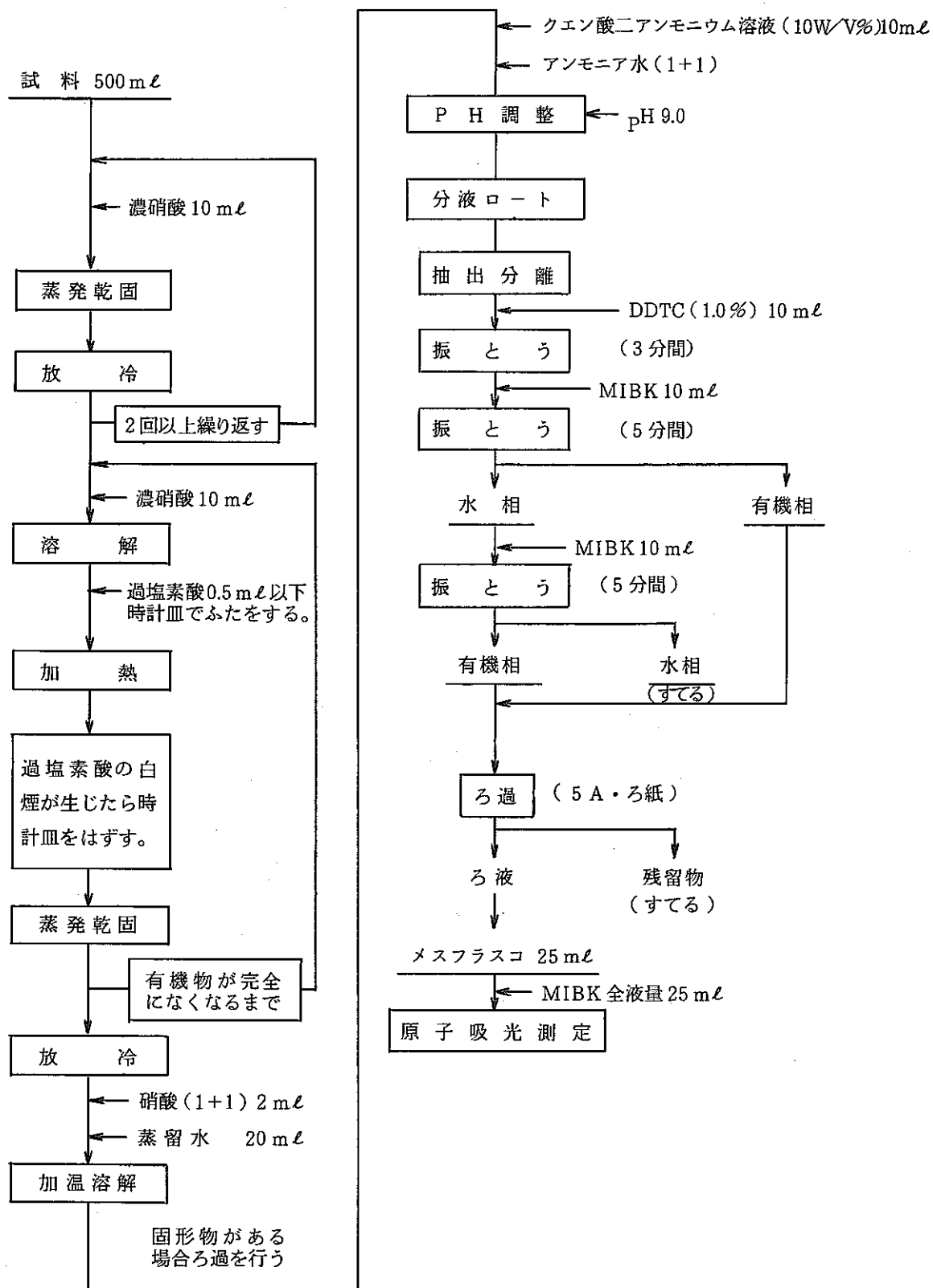
検量線の作成

亜鉛標準液 (0.01 mg/ml) を 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 ml を段階的にビーカー 100ml にはかりとり上記の通り分析操作をつづけ亜鉛量を測定し, 亜鉛濃度を横軸に吸光度を縦軸にとってグラフ用紙上にプロットして作成する。つぎに試料について吸光度を測定し, 検量線の直線領域によって亜鉛の濃度を求め mg/ℓ の単位により試料濃度を算出する。

7. 解説および文献

- 1) 工場排水試験法 JIS K 0102
- 2) 原子吸光分析方法通則 K 0121
- 3) 原子吸光分析, 保田和彦, 長谷川敬彦, 共著 234-236 P

8. 工 程 図



排水中の銅分析法

〔ジエチルジチオカルバミン酸法〕

1. 要 旨

本法は、銅イオンがジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムと反応して生じる黄金褐色のキレート化合物を酢酸-n-ブチルで抽出し、その吸光度を測定して銅を定量する方法である。多くの金属がこの試薬と反応するが、クエン酸とEDTAの添加により、おもな妨害元素（鉄、マンガン、ニッケル、コバルト、クロムなど）を抑制することができる。ビスマスは銅量の2倍までは無視できる。

2. 適用範囲および分析精度

本法のCuの定量範囲は0.002～0.03 mgで、この場合の繰り返し分析精度は標準偏差パーセントで2～10%である。

3. 試薬および装置

1) 濃硝酸

2) 塩酸 (1+2)

3) 過塩素酸

4) メタクレゾールパープルのエチルアルコール溶液 (0.1 W/V%) ; メタクレゾールパープル 0.1 g をエチルアルコール (95 V/V%) 50 ml に溶かし、水で 100 ml とする。

5) クエン酸二アンモニウム溶液 ; クエン酸二アンモニウム 10 g を水約 80 ml に溶かす。メタクレゾールパープル溶液 (0.1 W/V%) 2～3 滴を加え、アンモニア水 (1+1) を滴加して pH を約 9 に調節したのち、水で 100 ml とする。これを分液漏斗に移し入れ、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液 (1 W/V%) 2 ml と酢酸-n-ブチル (またはクロロホルム) 10 ml を加え、激しく振り混ぜ静置する。クエン酸二アンモニウム層を分離し、再び酢酸-n-ブチル 10 ml を加えて激しく振り混ぜ静置し、クエン酸二アンモニウム層を分離し、かわいたろ紙でろ過し、酢酸-n-ブチルの微泡を取り除く。

6) EDTA 溶液 (2 W/V%) ; エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (2 水塩) 2 g を水に溶かして 100 ml とする。

7) アンモニア水 (1+1)

8) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液 (1 W/V%) ; ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (3 水塩) 1.3 g を水 100 ml に溶かす。着色びんに保存し、2 週間ごとに調製する。

- 9) 酢酸-n-ブチル；銅を含まないもの。
- 10) 銅標準液 (0.01 mg Cu/ml)；硫酸銅 (5 水塩) 3.93 g を水に溶かし、硫酸 (1 + 2) 2 滴を加え、メスフラスコ 1 ℓ に入れ、水を標線まで加える。この溶液 1 ml は、銅 1 mg を含む (原液)。この原液 10 ml をメスフラスコ 1 ℓ にとり、水を標線まで加える。
- 11) 分液漏斗；100 ml
- 12) 光電分光光度計

4. 安 全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。
- 4) エチルアルコール (引火点 13℃)，酢酸-n-ブチル (引火点 22℃) と引火危険が高いため、みだりに火気を近づけるようなことを行なってはならない。

5. 分析操作

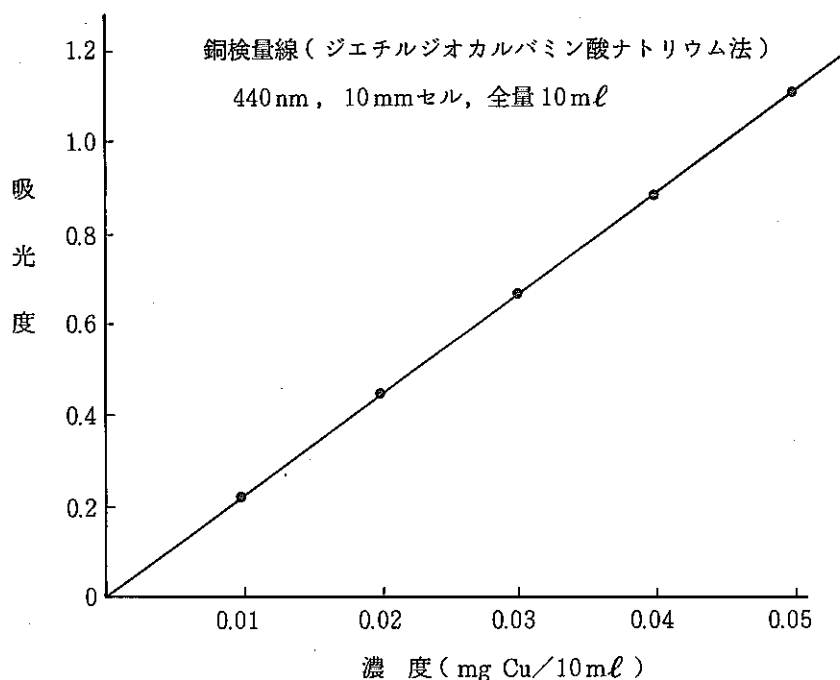
操 作	備 考
1) 試料 500 ml 採取し、ろ紙 No. 5 A でろ過し、コニカルビーカーにろ液を受け残査は捨てる。	1) 試料は定量範囲に入るように分取する。1)～5) の操作は保護メガネ等を着用し、フードの開口面は 10 cm 以内とすること。
2) 分取した試料に濃硝酸 10 ml を加え蒸発乾固する。	
3) 残留有機物が多い試料は、放冷後再び濃硝酸 10 ml を加え蒸発乾固する。	3) 洗濯廃水等特に有機物の多い試料については、この操作を 2 回以上行って大部分の有機物を分解すること。
4) 放冷後、必要に応じて濃硝酸を加え再溶解したのち過塩素酸を数滴 (0.5 ml 以上) を加え、ビーカーに時計皿をして加熱する。	4) 4), 5), 6) の操作は、硝酸による有機物分解で処理できなかった試料について行う。過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また 0.5 ml 以上加えないこと。
5) 過塩素酸の白煙が生じたら直ちに時計皿をはずして蒸発乾固する。	
6) 有機物が残っている場合は、4), 5) の操作を繰り返して有機物を完全に分解する。	
7) 放冷後、塩酸 (1 + 2) 5 ml を加え、加温溶解後、水で分液漏斗 100 ml に洗い移し、全量を 40 ml とする。	

操 作	備 考
8) メタクレゾールパープルのエチルアルコール溶液 (0.1 W/V%) 2～3 滴, クエン酸二アンモニウム溶液 2 ml, さらに EDTA 溶液 1 ml を加え, アンモニア水 (1+1) で微紫色を呈するまで加え, 水で全量を 50 ml とする。 9) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液 (1 W/V%) 2 ml を加え, さらに酢酸-n-ブチル 10 ml を正しく加え, 3 分間激しく振り混ぜ静置する。 10) 水層を捨て, 酢酸-n-ブチル層を分離し, かわいたろ紙でろ過し, その一部を吸収セル (10 mm) に移し, 波長 440 nm 付近でその吸光度を測定し, あらかじめ作成した検量線から銅量を求め, 銅の濃度を算出する。	10) 全操作にわたり空試験を行い, 結果を補正する。

6. 計 算

検量線の作成

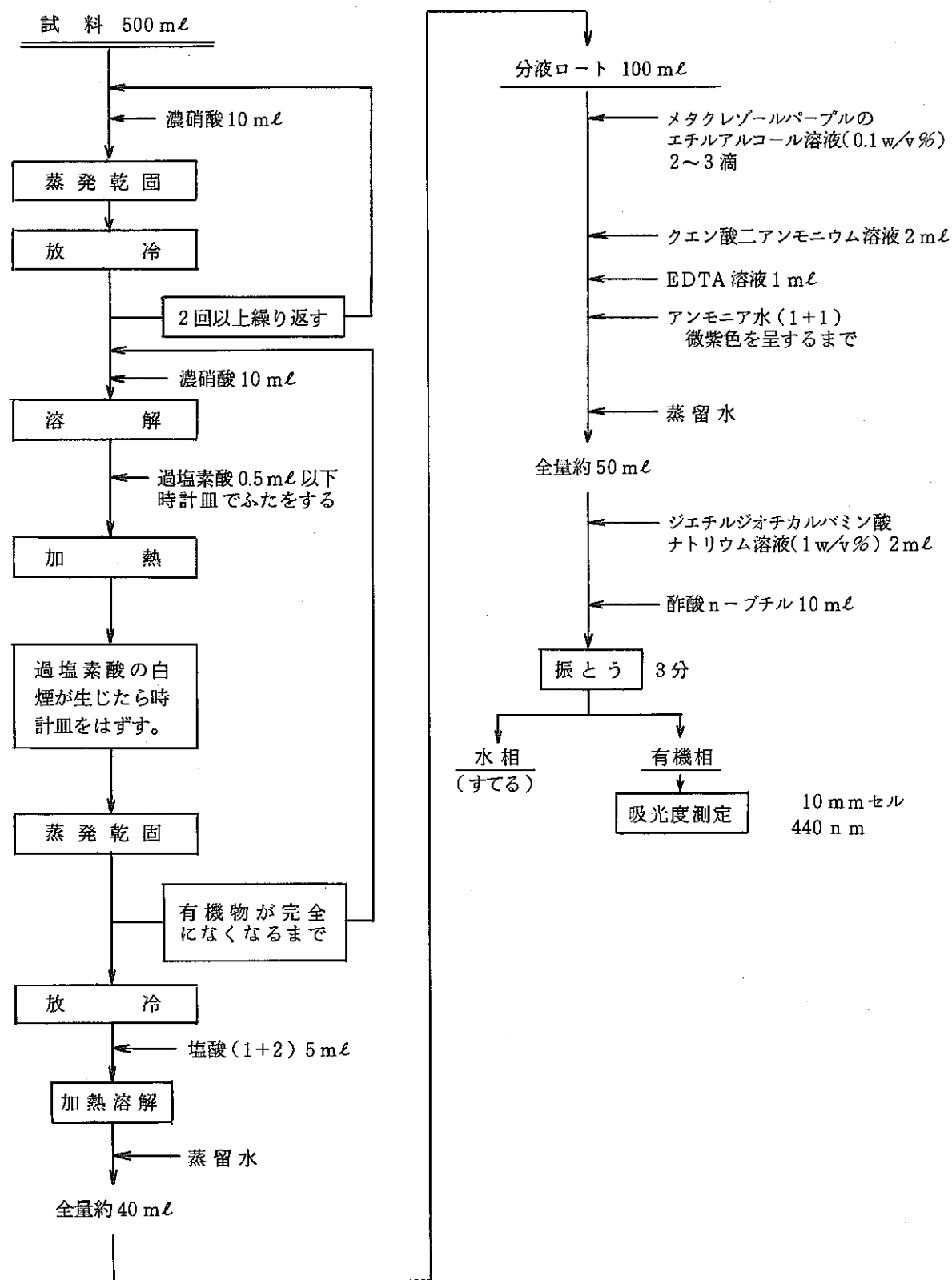
銅標準液 (0.01 mg Cu/ml) 0～3 ml を段階的にとり, 以下分析操作 7)～10) に従って操作し, 銅量と吸光度の関係線を作成する。



7. 解説および文献

- 1) 工業用水試験方法 JIS K 0101-1966

8. 工程図



排水中の銅分析法

〔原子吸光フレイムレス法〕

1. 要 旨

本法は、排水試料をアルゴン雰囲気中のカーボングラファイトキューベット中に直接注入しジュール熱を利用して原子化を行い原子吸光分析装置で銅を定量する。

2. 適用範囲および分析精度

本法のCuの定量範囲は0.2～4 mg/ℓで、この場合の繰り返し分析精度は標準偏差パーセントで2～10%である。

3. 試薬および装置

- 1) 硝酸(1+11)
- 2) 原子吸光光度計
- 3) フレイムレスアトマイザー

4. 安 全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないよう注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料をかきまぜ 100 mℓ ビーカーに分取する。	1) 懸濁物質がある場合、マグネチックスターラでかきまぜ均一にする。 試料量は定量範囲に入るように分取する。
2) 分取した試料に濃硝酸 10 mℓ を加え蒸発乾固する。	1)～3)の操作は保護メガネを着用しフードの開口面は 10 cm 以内とすること。
3) 残留有機物が多い試料は、放冷後再び濃硝酸を加え蒸発乾固する。	3) 洗濯廃水等特に有機物の多い試料については、この操作を 2 回以上行って大部分の有機物を分解する。

操 作	備 考																			
4) 放冷後、硝酸（1 + 11）10 mlを加え、加温溶解する。																				
5) 放冷後、メスフラスコ 100 mlに水で洗浄し、全量が100 mlとなる様に移す。																				
6) 検量線法若しくは、標準添加法により原子吸光フレイムレス法で測定する。	6) ① 測定はピーク測定なので RESPONSE つまみは最小。 ② 測定条件																			
	<table><tr><td>波 長</td><td colspan="2">324.8 (nm)</td><td>スリット</td><td>3</td></tr><tr><td></td><td>DRY</td><td>ASH</td><td>ATOM</td><td>Ar. Gas FLOW</td></tr><tr><td>電流 (A)</td><td>22</td><td>120</td><td>320</td><td rowspan="2">2.0 ℓ/min</td></tr><tr><td>時間 (sec)</td><td>20</td><td>30</td><td>5</td></tr></table>	波 長	324.8 (nm)		スリット	3		DRY	ASH	ATOM	Ar. Gas FLOW	電流 (A)	22	120	320	2.0 ℓ/min	時間 (sec)	20	30	5
波 長	324.8 (nm)		スリット	3																
	DRY	ASH	ATOM	Ar. Gas FLOW																
電流 (A)	22	120	320	2.0 ℓ/min																
時間 (sec)	20	30	5																	
7) 全操作について空試験を行い、結果を補正する。	③ 原子吸光光度計、フレイムレス 取扱を参照のこと。																			

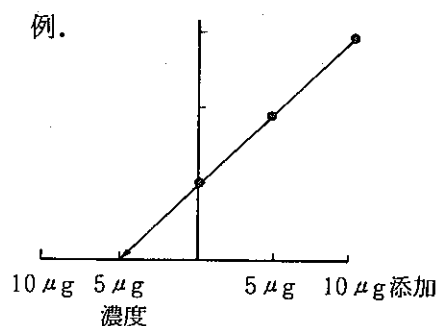
6. 計 算

6-1 検量線作成

標準液 (0.01 mg/ml) 0.5 ~ 2.0 ml を段階的にとり 4) ~ 6) の操作を行い、濃度を横軸に吸光度を縦軸にとってグラフ上にプロットして作成する。

6-2 標準添加法

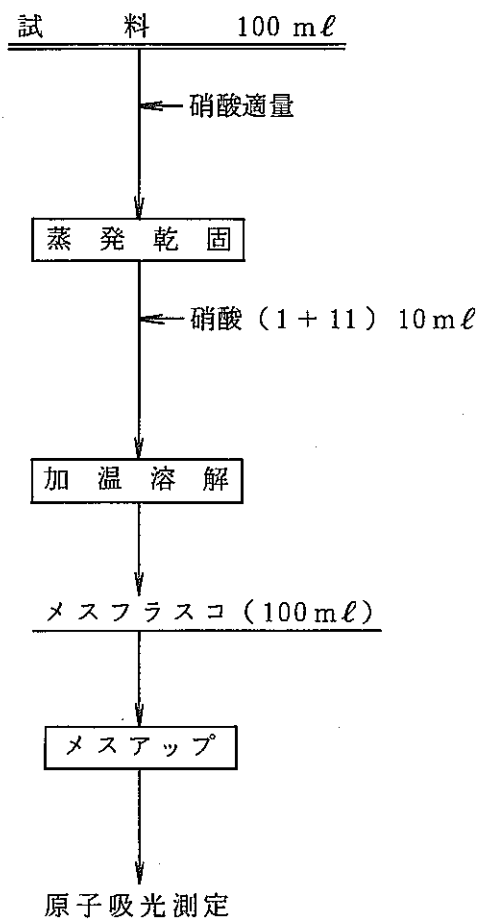
測定試料を 3 サンプル中 2 サンプルに標準液 (例えば、5 μ g, 10 μ g 等) を添加し、それぞれの吸光度を測定しグラフ上にプロットし外挿で濃度を求める。ただし添加量についてはその都度、試料状態によって決定する。



7. 解説と文献

- 1) 工場排水試験法 JIS K 0102
- 2) 水の分析 日本分析化学会北海道支部

8. 工程図



波 長 324.8 nm

スリット 3 (2.2 nm)

排水中の溶解性マンガン分析法 〔ホルムアルドキシム法〕

1. 要 旨

本法は、ホルムアルドキシムが塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液 (pH 10) でマンガニオンと作用し、450 nm に最大吸収のある赤褐色のマンガホルムアルドキシム錯体を生成する。鉄イオンも同様に作用して赤褐色を呈するので、これに塩酸ヒドロキシルアミンと EDTA を加えて鉄ホルムアルドキシムを分解させ、マンガホルムアルドキシム錯体の吸光度を測定して定量する方法である。この方法では、鉄イオンとして 20 mg/ℓ 程度までは妨害しない。銅イオン、コバルトイオン、ニッケルイオンは妨害する。

2. 適用範囲および分析精度

本法の Mn の定量範囲は 0.01~0.2 mg で、この場合の繰返し分析精度は標準偏差パーセントで 3~10 % である。

3. 試薬および装置

- 1) 硝酸
- 2) 過塩素酸
- 3) 塩酸 (1+2)
- 4) アンモニア水 (1+2)
- 5) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10 W/V %) ; 塩酸ヒドロキシルアミン 10 g を水に溶かし、100 ml とする。
- 6) M/10 EDTA 溶液 ; エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (2 水塩) 3.8 g を水に溶かし、100 ml とする。
- 7) ホルムアルドキシム溶液 ; 塩酸ヒドロキシルアミン 4 g を水に溶かし、これにホルマリノ溶液 (ホルムアルデヒド 37 %) 2 ml を加え、水で 100 ml とする。この溶液は褐色びんに入れ、冷暗所に保存すれば約 1 箇月は使用できる。ホルムアルドキシム溶液は古くなると鉄ホルムアルドキシムの分解がおそくなる。
- 8) 塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液 ; 塩化アンモニウム 67.5 g をアンモニア水 570 ml に溶かし、水 1 ℓ とする。この溶液は、密栓して冷所に保存する。
- 9) マンガン標準液 (0.01 mg Mn/ml) ; 過マンガン酸カリウム 0.290 g を水 100 ml に溶かし、硫酸 (1+1) 1 ml を加える。つぎに亜硫酸水素ナトリウム 0.5 g を加えて還元し、過剰の亜硫酸を煮沸して追い出す。冷却後メスフラスコ 1 ℓ に移し入れ、水を標線まで加える。

この溶液 1 ml は、マンガン 0.1 mg を含む。この溶液 10 ml をメスフラスコ 100 ml にとり、水を標線まで加える。

10) 光電分光光度計

4. 安 全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。
- 4) 塩酸ヒドロキシルアミンの取り扱いにあたっては、爆発、発熱の可能性があるのでみだりに酸化剤と混合してはならない。

5. 分析操作

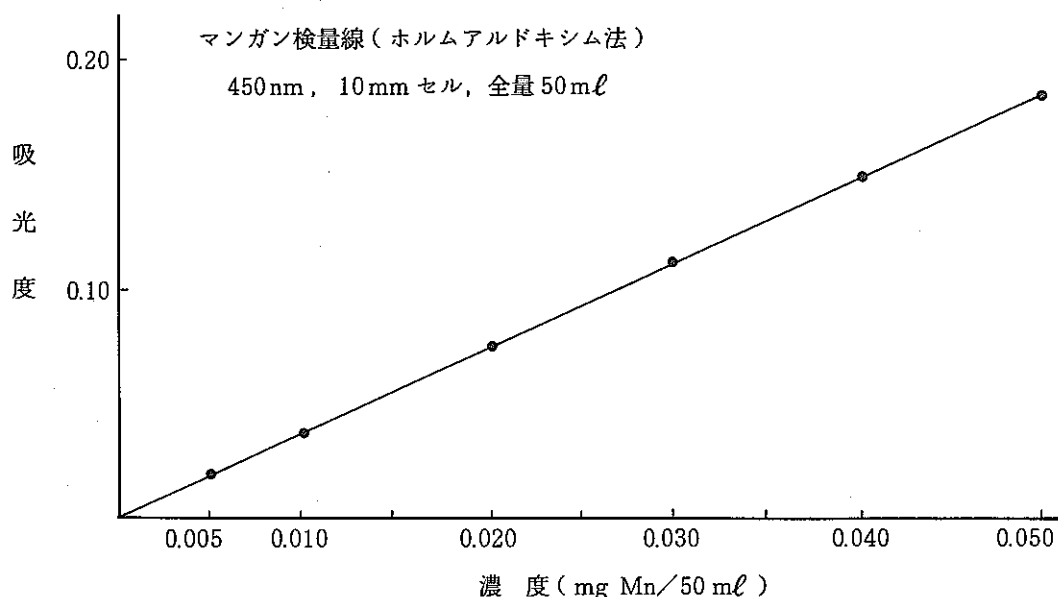
操 作	備 考
1) 試料 500 ml 採取し、ろ紙 No. 5A でろ過し、コニカルビーカーにろ液を受け残査は捨てる。	1) 試料は定量範囲に入るように分取する。1) ~ 5) の操作は保護メガネ等を着用し、フードの開口面は 10 cm 以内とすること。
2) 分取した試料に濃硝酸 10 ml を加え、蒸発乾固する。	
3) 残留有機物が多い試料は、放冷後再び濃硝酸 10 ml を加え蒸発乾固する。	3) 洗濯廃水等特に有機物の多い試料については、この操作を 2 回以上行って大部分の有機物を分解すること。
4) 放冷後、必要に応じて濃硝酸を加え再溶解したのち過塩素酸を数滴 (0.5 ml 以下) を加え、ビーカーに時計皿をして加熱する。	4) 4), 5), 6) の操作は、硝酸による有機物分解で処理できなかった試料について行う。過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また、0.5 ml 以上加えないこと。
5) 過塩素酸の白煙が生じたら、直ちに時計皿をはずして蒸発乾固する。	
6) 有機物が残っている場合は 4), 5) の操作を繰り返し行い有機物を完全に分解する。	
7) 放冷後、塩酸 (1 + 2) 6 ml を加え、加温溶解する。	
8) 放冷後、メスフラスコ 50 ml に水で洗浄し全量が約 30 ml になるように移す。	
9) さらにアンモニア水 (1 + 2) を滴加して中和する。沈殿が生成した場合には、できるだけ少量の塩酸 (1 + 2) を滴加して溶かし、水で約 40 ml とする。	

操 作	備 考
10) これにホルムアルドキシム溶液 1 ml と塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液 1 ml を加え、よく振りまぜて 3 分間放置し、完全に発色させる。	10) 塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液を加えたときの pH は約 10 で、pH 10 以上になると鉄ホルムアルドキシムの分解がおそくなる。塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10W/V%) および M/10 EDTA 溶液を加えたのちの液の pH は約 9.6 で、pH 9.0 以下になると減少する。
11) ついで塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10W/V%) 2 ml を加え、よく振り混ぜながら EDTA 溶液 (M/10) 1 ml を加え、水を標線まで加え、30 分間放置する。	11) この液温は、20℃ 以下では鉄ホルムアルドキシムの分解がおそくなる。
12) この溶液を吸収セル (10 mm) に移し、波長 450 nm 付近でその吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線からマンガンの濃度を算出する。	

6. 計 算

検量線の作成

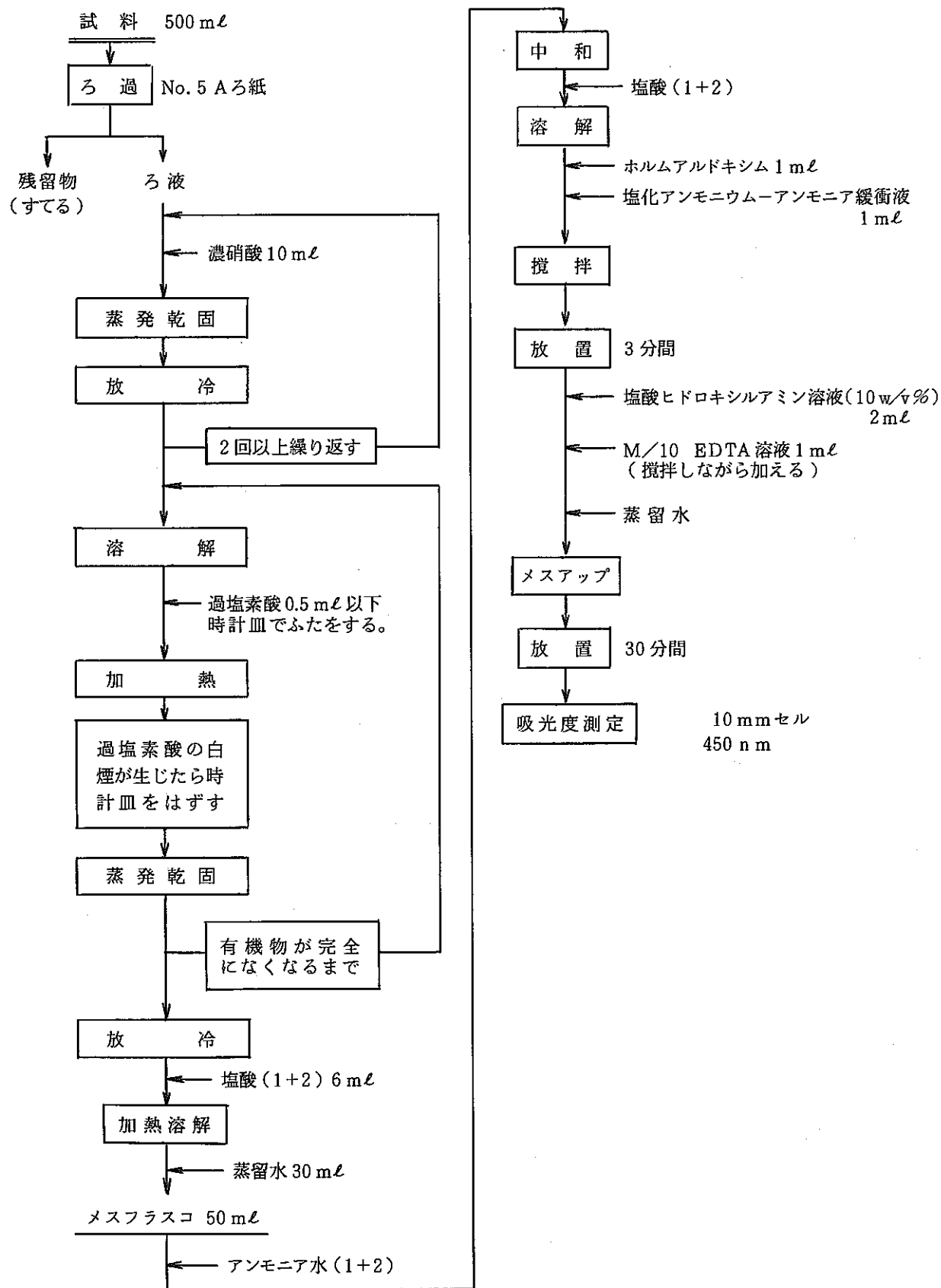
マンガン標準液 (0.01 mg Mn/ml) 0 ~ 20 ml を段階的にとり、以下操作 7) ~ 12) 従って操作し、マンガン量と吸光度との関係線を作成する。



7. 解説と文献

- 1) 工場排水試験方法 JISK 0102 - 1971 p 135
- 2) 水の分析 日本分析化学会北海道支部

8. 工程図



排水中の溶解性マンガン分析法
〔原子吸光フレイムレス法〕

1. 要 旨

本法は、排水試料をアルゴン雰囲気中のカーボングラファイトキューベット中に直接注入しジュール熱を利用して原子化を行い原子吸光分析装置でマンガンを定量する。

2. 適用範囲および分析精度

本法のMnの定量範囲は5～20mg/ℓで、この場合の繰り返し分析精度は標準偏差パーセントで2～10%である。

3. 試薬および装置

- 1) 硝酸 (1 + 1)
- 2) 原子吸光光度計
- 3) フレイムレスアトマイザー

4. 安 全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないよう注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料を100 mℓ採取し、Na 5 A ろ紙でろ過し、コニカルビーカーで受け残査は捨てる。	1) 試料量は定量範囲に入るように分取する。
2) ろ液を50 mℓ程まで蒸発濃縮を行う。	2) 有機物が多量に存在する場合は濃硝酸中で有機物分解を行う。
3) 放冷後、硝酸 (1 + 11) 10 mℓを加えメスフラスコ100 mℓに水で洗浄し全量が100 mℓになるように移す。	3) 備考 2)の操作を行った場合は蒸発乾固を行い酸濃度を合せる。
4) 検量線法、もしくは標準添加法により、原子吸光フレイムレス法で測定する。	4) ① 測定は、ピーク測定なので、RESPONSE つまみは最小。

操 作	備 考																			
5) 全操作にわたり空試験を行い結果を補正する。	② 測定条件																			
	<table><tr><td>波 長</td><td colspan="2">279.5 (nm)</td><td>スリット</td><td>2</td></tr><tr><td></td><td>DRY</td><td>ASH</td><td>ATOM</td><td>Ar. Gas FLOW</td></tr><tr><td>電流 (A)</td><td>20</td><td>100</td><td>260</td><td rowspan="2">2.0 ℓ/min</td></tr><tr><td>時間 (sec)</td><td>20</td><td>20</td><td>5</td></tr></table>	波 長	279.5 (nm)		スリット	2		DRY	ASH	ATOM	Ar. Gas FLOW	電流 (A)	20	100	260	2.0 ℓ/min	時間 (sec)	20	20	5
	波 長	279.5 (nm)		スリット	2															
		DRY	ASH	ATOM	Ar. Gas FLOW															
	電流 (A)	20	100	260	2.0 ℓ/min															
	時間 (sec)	20	20	5																
	③ 原子吸光度計, フレームレス 取扱を参照すること。																			

6. 計 算

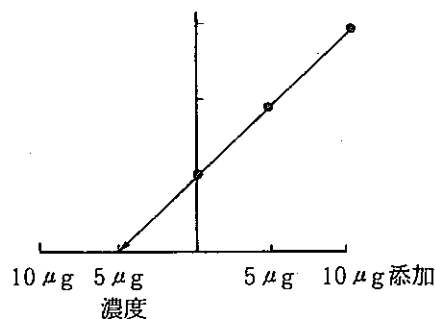
6-1 検量線作成

標準液 (0.01 mg/ml) 0.5 ~ 2.0 ml を段階的にとり 3) ~ 4) の操作を行い, 濃度を横軸に吸光度を縦軸にとってグラフ上にプロットして作成する。

6-2 標準添加法

測定試料を 3 サンプル中 2 サンプルに標準液 (例えば, 5 μg, 10 μg 等) を添加し, それぞれの吸光度を測定しグラフ上にプロットし外挿で濃度を求める。ただし添加量についてはその都度, 試料状態によって決定する。

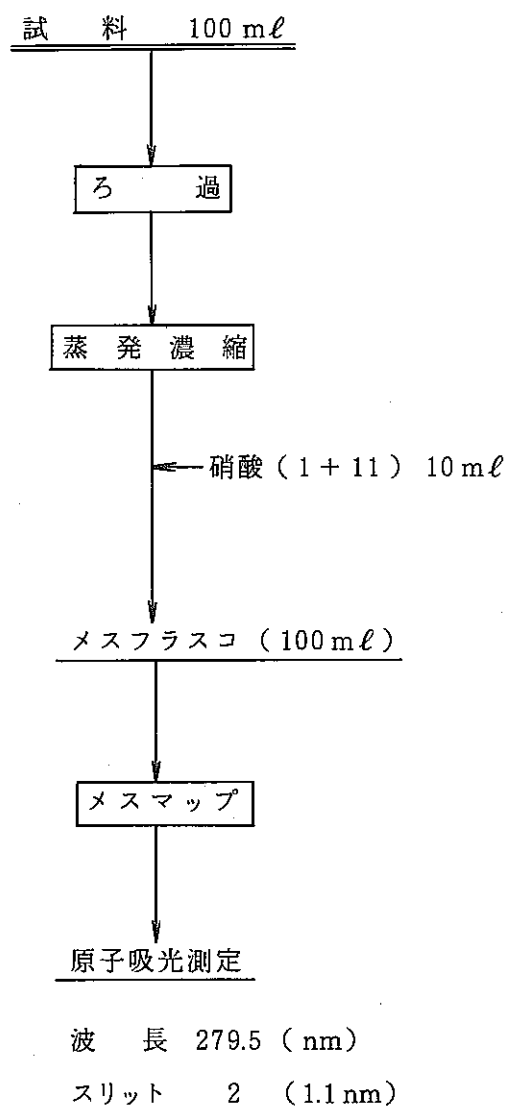
例,



7. 解説と文献

- 1) 工場排水試験法 JISK 0102
- 2) 水の分析 日本分析化学会北海道支部

8. 工程図



排水中の溶解性鉄分析法 〔0-フェナントロリン法〕

1. 要 旨

本法は、排水中に溶解している鉄イオンを塩酸ヒドロキシルアミンで第一鉄に還元する。つぎに0-フェナントロリンを加えて生成するだいたい赤の鉄錯塩の吸光度を測定して定量する方法である。

2. 適用範囲および装置

本法のFeの定量範囲は0.005～0.5mgで、この場合の繰り返しの標準偏差パーセントは2～10%である。

3. 試薬および装置

- 1) 濃 硝 酸
- 2) 塩酸 (1 + 2)
- 3) 過塩素酸
- 4) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10W/V%) ; 塩酸ヒドロキシルアミン10g を水に溶かして100mlとする。
- 5) 0-フェナントロリン溶液 (0.1W/V%) ; 0-フェナントロリン塩酸塩0.12gを水に溶かして100mlとする。
- 6) 酢酸アンモニウム溶液 (50W/V%) ; 酢酸アンモニウム50gを水に溶かして100mlとする。
- 7) 鉄標準液 (0.01mg Fe/ml) ; 硫酸第一鉄アンモニウム (6水塩) 7.02gを塩酸(1+1) 2mlと水に溶かし、メスフラスコ1ℓに移し入れ、水を標線まで加える。この溶液1mlは、鉄1mgを含む。この溶液10mlをメスフラスコ1ℓに正しくとり、水を標線まで加える。
- 8) 光電分光光度計

4. 安 全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。
- 4) 塩酸ヒドロキシルアミンの取扱いにあたっては、爆発・発熱の可能性があるのでみだりに酸化剤と混合してはならない。

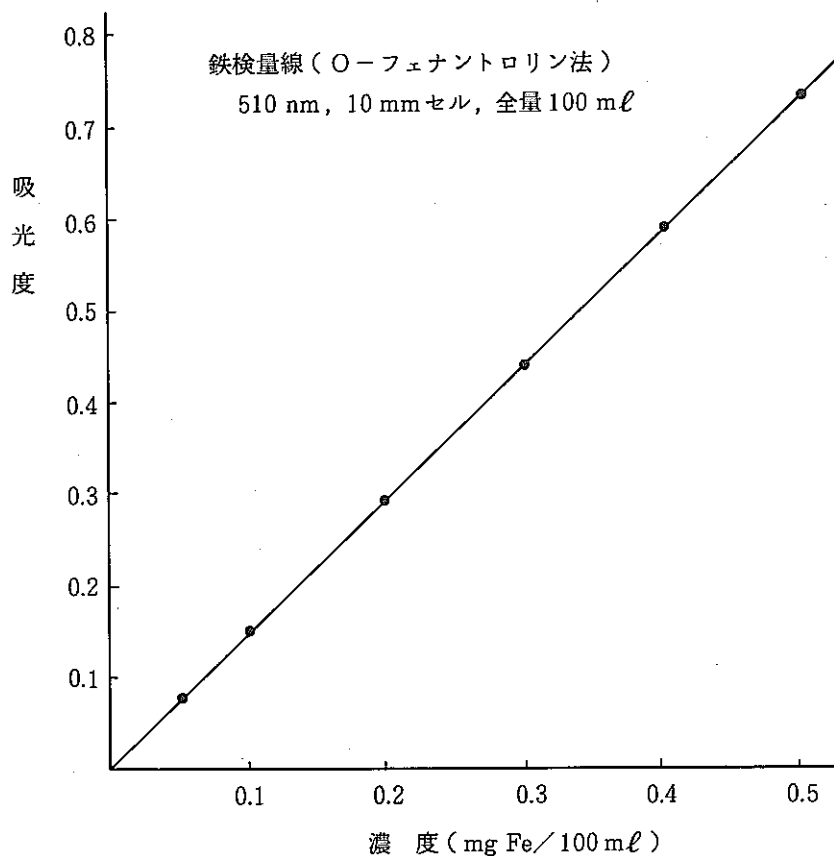
5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料 500 ml 採取し、ろ紙 No. 5 A でろ過し、コニカルビーカーにろ液を受け残査は捨てる。 2) 分取した試料に濃硝酸 10 ml を加え蒸発乾固する。 3) 残留有機物が多い試料は、放冷後再び濃硝酸 10 ml を加え蒸発乾固する。 4) 放冷後、必要に応じて濃硝酸を加え再溶解したのち過塩素酸を数滴 (0.5 ml 以下) を加え、ビーカーに時計皿をして加熱する。 5) 過塩素酸白煙が生じたら直ちに時計皿をはずして蒸発乾固する。 6) 有機物が残っている場合は、4), 5) の操作を繰り返し行い有機物を完全に分解する。 7) 放冷後、塩酸 (1+2) 6 ml を加え、加温溶解する。 8) 放冷後、メスフラスコ 100 ml に水で洗浄し、全量が 80 ml になるように移す。 9) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10W/V%) 1 ml を加えて振り混ぜ、0-フェナントロリン溶液 (0.1W/V%) 5 ml を加えて振り混ぜ、さらに酢酸アンモニウム溶液 (50W/V%) 10 ml を加えて振り混ぜた後 20 分間放置後吸収セル (10 mm) に移す。 10) 直ちに波長 510 nm 付近でその吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線から鉄量を求め鉄の濃度を算出する。	1) 試料は定量範囲に入るように分取する。1)~5) の操作は保護メガネ等を着用し、フードの開口面は 10 cm 以内とすること。 3) 洗濯排水等特に有機物の多い試料については、この操作を 2 回以上行って大部分の有機物を分解すること。 4) 4), 5), 6) の操作は、硝酸による有機物分解で処理できなかった試料について行う。過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また 0.5 ml 以上加えないこと。 9) 水を標線まで加えた時の pH は、約 4.8 になる。

6. 計 算

検量線の作成

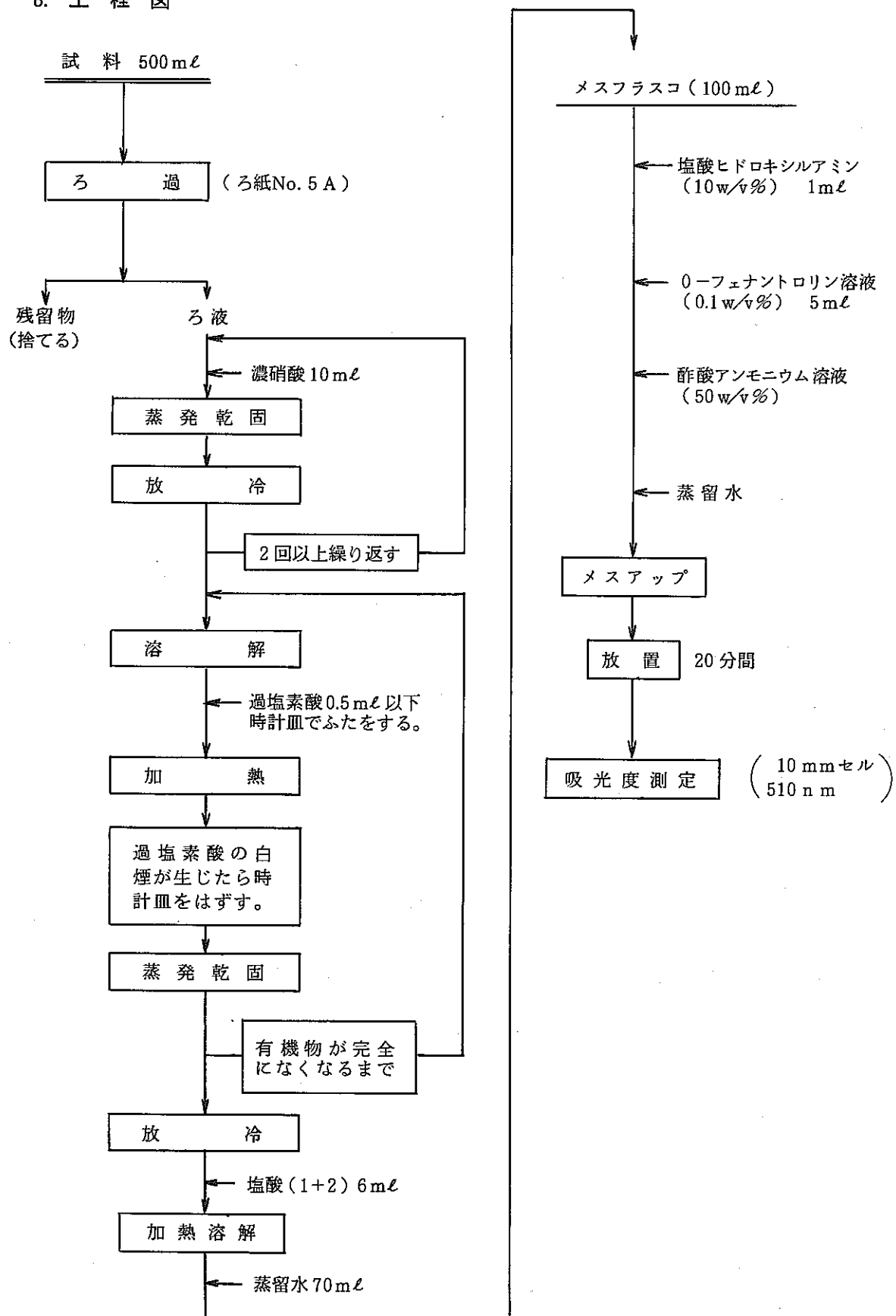
鉄標準液 (0.01 mg Fe/ml) 0 ~ 50 ml を段階的にとり、以下分析操作 7) ~ 10) に従って操作し、鉄量と吸光度との関係線を作成する。



7. 解説と文献

- 1) 工場排水試験方法 JIS K0102
- 2) 水の分析 日本分析化学会北海道支部

8. 工程図



排水中の溶解性鉄分析法

〔原子吸光フレイムレス法〕

1. 要 旨

本法は、排水試料をアルゴン雰囲気中のカーボングラフインキューベット中に直接注入し、ジュール熱を利用して原子化を行い原子吸光分析装置で鉄を定量する。

2. 適用範囲

本法のFeの定量範囲は5～20 mg/ℓでこの場合の繰り返し分析精度は標準偏差パーセントで2～10%である。

3. 試薬および装置

- 1) 硝酸(1+11)
- 2) 原子吸光光度計
- 3) フレイムレスアトマイザー

4. 安 全

- 1) 酸類・アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないよう注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料を100ml採取し、No 5 A 3級でろ過し、コニカルビーカーで受け残査は捨てる。	1) 試料量は定量範囲に入るように分取する。
2) ろ液を50ml程まで蒸発濃縮を行う。	2) 有機物が多量に存在する場合は濃硝酸中で有機物分解を行う。
3) 放冷後、硝酸(1+11) 10mlを加えメスフラスコ100mlに水で洗浄し全量が100mlになるように移す。	3) 備考2)の操作を行った場合は蒸発乾固を行い酸濃度を合せる。
4) 検量線法、もしくは標準添加法により、原子吸光フレイムレス法で測定する。	4)① 測定は、ピーク測定なのでRESPONSEつまみは最小

操 作	備 考																		
5) 全操作にわたり空試験を行い結果を補正する。	② 測定条件																		
	<table><tr><td>波 長</td><td colspan="2">248.3 (mm)</td><td>スリット</td><td>1</td></tr><tr><td rowspan="2">電 流 (A)</td><td>DRY</td><td>ASH</td><td>ATOM</td><td>Ar Gas Flow</td></tr><tr><td>20</td><td>100</td><td>300</td><td rowspan="2">2.0 ℓ/min</td></tr><tr><td>時間 (sec)</td><td>20</td><td>20</td><td>5</td></tr></table>	波 長	248.3 (mm)		スリット	1	電 流 (A)	DRY	ASH	ATOM	Ar Gas Flow	20	100	300	2.0 ℓ/min	時間 (sec)	20	20	5
	波 長	248.3 (mm)		スリット	1														
	電 流 (A)	DRY	ASH	ATOM	Ar Gas Flow														
		20	100	300	2.0 ℓ/min														
時間 (sec)	20	20	5																
	③ 原子吸光光度計, フレームレス取扱を参照すること。																		

6. 計 算

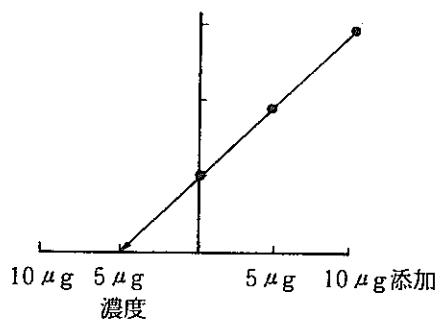
1) 検量線作成

標準液 (0.01mg/ml) 0.5～2 mlを段階的にとり3)～4)の操作を行い濃度を横軸に吸光度を縦軸にとってグラフ上にプロットして作成する。

2) 標準添加法

測定試料を3サンプル中2サンプルに標準液 (例えば5 μg, 10 μg等)を添加し, それぞれの吸光度を測定しグラフ上にプロットし外挿で濃度を求める。ただし添加量についてはその都度, 試料状態によって決定する。

例

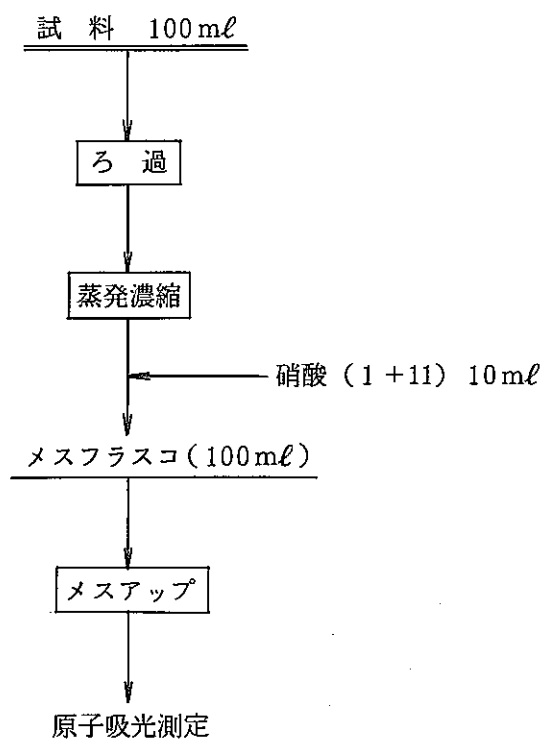


7. 解説と分献

1) 工場排水試験法 JIS K 0102

2) 水の分析 日本分析化学会北海道支部

8. 工程図



波長 248.3 nm

スリット 1 (0.4 nm)

排気中の ^{90}Sr 分析法

1. 要 旨

排気中のダストを捕集した HE-40 T ろ紙を電気炉で灰化後、フッ化水素酸処理により完全に分解する。硝酸で溶解し、鉄共沈により妨害元素を除いたのち、ストロンチウムを炭酸塩として集める。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、イットリウム-90を生成させ、これをイットリウム担体により、ミルキングし、低バックグランド放射能測定器により測定してストロンチウム-90量を求める。

2. 適用範囲および精度

本法は ^{90}Sr の濃度が $5 \times 10^{-7} \mu\text{Ci}/\text{試料}$ 以上の排気中のダストろ紙試料に適用する。60分測定で信頼度99.73%である。

3. 試薬および装置

- 1) Sr 担体溶液 ($0.1 \text{ g Sr}/\text{ml}$) ; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 121 g を水に溶解して 500 ml にする。
- 2) 塩化バリウム溶液 ($10 \text{ mg Ba}/\text{ml}$) ; $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 17.8 g を塩酸 (1 + 119) に溶解し水で 1 l とする。
- 3) Y 担体溶液 ($10 \text{ mg Y}/\text{ml}$) ; $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.447 g を塩酸 (1 + 119) に溶解し正確に 100 ml にする。不純物による自然放射能を示す場合がある。放射能をチェックし認めたときは解説および文献を参照する。
- 4) 塩化ランタン溶液 ($10 \text{ mg La}/\text{ml}$) ; $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5.35 g を水で溶解し 200 ml とする。
- 5) 塩化第二鉄溶液 ($10 \text{ mg Fe}/\text{ml}$) ; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 12.1 g を水で溶解し 250 ml とする。
- 6) アンモニア水, 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 (1 - 1)
- 10) 濃硝酸, 硝酸 (1 + 1)
- 11) 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 とする。
- 12) 6 M 酢酸溶液 ; 氷酢酸 (35 + 36) を作る。
- 13) 炭酸アンモニウム溶液 (1 %)
- 14) 1.5 M クロム酸カリウム ; K_2CrO_4 72.8 g を水に溶解し, 250 ml とする。
- 15) シュウ酸

- 16) 過塩素酸
- 17) フッ化水素酸
- 18) 低バックグラウンド放射能測定装置
- 19) pHメータ
- 20) 原子吸光光度計
- 21) テフロンビーカー
- 22) ガラスフィルタ (25G-4)
- 23) アルミナろつぼ
- 24) 電気炉

4. 安 全

- 1) 酸類、アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用すること。
- 3) 汚染の恐れのある作業については、ゴム手袋を着用し、慎重に行なうこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) ダストを捕集したろ紙をアルミナろつぼにとり、Sr担体溶液 (100mg/ml) を5ml加え、乾燥させる。 2) 電気炉で灰化する。	2) 電気炉の温度は徐々に上げる。200℃1時間、300℃1時間、550℃3～4時間、この時ほとんどの有機物は分解する。
3) 灰化したろ紙をテフロンビーカーに移し、濃硝酸フッ化水素酸5～10ml、過塩素酸数mlを加えサンドバス上で加熱する。	3)～4)の操作は保護メガネ等を着用すること。又フードの開口面は10cmとする。
4) 過塩素酸の白煙が生じたら、サンドバスよりおろし、500mlコニカルビーカーに移し、水300mlとする。	4) フッ化水素酸を完全に飛ばすこと。テフロンビーカーは硝酸で加温洗浄し500mlコニカルに合せる。
5) Fe担体 (10mg/ml) を1ml加え、サンドバス上で煮沸する。	5) 炭酸ガスを完全に追い出す。
6) 水酸化第二鉄の沈殿が生ずるまでアンモニア水を加え加温熟成する。	6) よく攪拌しながら加え、沈殿が生じたらさらに2～3ml過剰に加える。
7) ろ紙 (5A) で沈殿をろ過し、ろ液は500mlビーカーに受ける。	

操 作	備 考
8) ビーカー及びろ紙をアンモニア水(1+100)で洗浄し、洗液は7)のビーカーに合せる。	8) アンモニア水(1+100)は炭酸ガスを追い出した水に新しいアンモニア水を加えて作る。
9) ろ液に水酸化ナトリウム5gと炭酸ナトリウム15gを加えよく攪拌し、炭酸塩の沈殿を作り、加温して熟成しガラスフィルター(25G-4)でろ過する。	
10) 1%炭酸アンモニウム溶液で30mlずつ3回沈殿を洗浄し、ろ液をすてる。	
11) フィルタ上の沈殿を硝酸(1+1)30mlで溶解し、フィルタは水で20mlずつ2回洗浄し、溶液に合せる。	11) 硝酸を加えたとき飛散しないように時計皿で蓋をする。
12) ろ液を100ml以下に濃縮し、Ba担体溶液(10mg/ml)1~2ml、酢酸アンモニウム溶液(6M)2mlを加え、アンモニア水と6M酢酸でpH5に調整する。	
13) 1.5Mクロム酸カリウム溶液1~2mlを加え、ガラス棒でビーカーの内壁をこすり、沈殿を生成させる。	
14) ミリポアフィルタ0.45μで吸引ろ過し、沈殿は捨てる液は500mlのコニカルビーカーに受ける。	
15) 水300ml、水酸化ナトリウム約5g、炭酸ナトリウム約15gを加え、攪拌し、加温熟成する。	
16) 数時間放置後ガラスフィルター(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、沈殿を硝酸で溶解し別のビーカーに受ける。	16) 硝酸を加えたとき飛散しないように時計皿で蓋をする。
17) 濃縮後、水250mlを加え、La, Y, Fe各担体溶液(10mg/ml)を1ml加え、煮沸する。	
18) 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。	
19) ろ液を濃縮し、濃硝酸5~10mlとY担体溶液(10mg/ml)を正しく1ml加え5日~2週間保存する。	
20) 試料は加熱し煮沸させ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) 沈殿をろ紙(5C)でろ過し、アンモニア水(1+100)で洗浄する。	21) この時刻を記録しておく。 ⁹⁰ Yの減衰の開始時刻である。ろ液はメスフラスコ(250ml)を用い定容し、さらにその100μlを

操 作	備 考
22) 沈殿を温塩酸(1+1) 2mlで溶解し、ろ紙を水で洗浄し70~100mlとする。 23) シュウ酸2gを加え、よく攪拌し加温熟成する。 24) 沈殿を重量既知のミリポアろ紙(0.45μ, 24φ)ろ過し、水で洗浄し、赤外線ランプで乾燥する。 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。 26) 重量を測定し、Y担体の回収率を求める。 27) 6.計算に従って ⁹⁰ Sr量を求める。	100mlに正しく希釈し、原子吸光光度計でSr回収率を求める。 23) アンモニアと塩酸でpHを約1~1.5に調整する。 25) バックグラウンドも測定する。測定の時刻を記録する。

6. 計 算

$${}^{90}\text{Sr}(\mu\text{Ci}/\text{試料}) = \left[\left(\frac{N_S}{t_S} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \sqrt{\frac{N_S}{t_S^2} + \frac{N_B}{t_B^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{Y} \times \frac{100}{S} \\
 \times F \times \frac{1}{2.22 \times 10^6}$$

ここで、

N_S : 試料の計数値 (counts)

N_B : バックグラウンドの計数値 (counts)

t_S : 試料の計数時間 (min)

t_B : バックグラウンドの計数時間 (min)

E : 測定器の計数効率 (%)

Y : Yの回収率 (%)

S : Srの回収率 (%)

F : Y分離後から測定までの経過時間による減衰補正

7. 解説および文献

放射性ストロンチウム分析法 科学技術庁 1963年

Yの精製法 硝酸イットリウム $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いて正確に調製する。時に不純物による自然放射能を示す場合があるので、次に示すbにより放射能をチェックし、放射能を認めたと

きは a. により精製する。

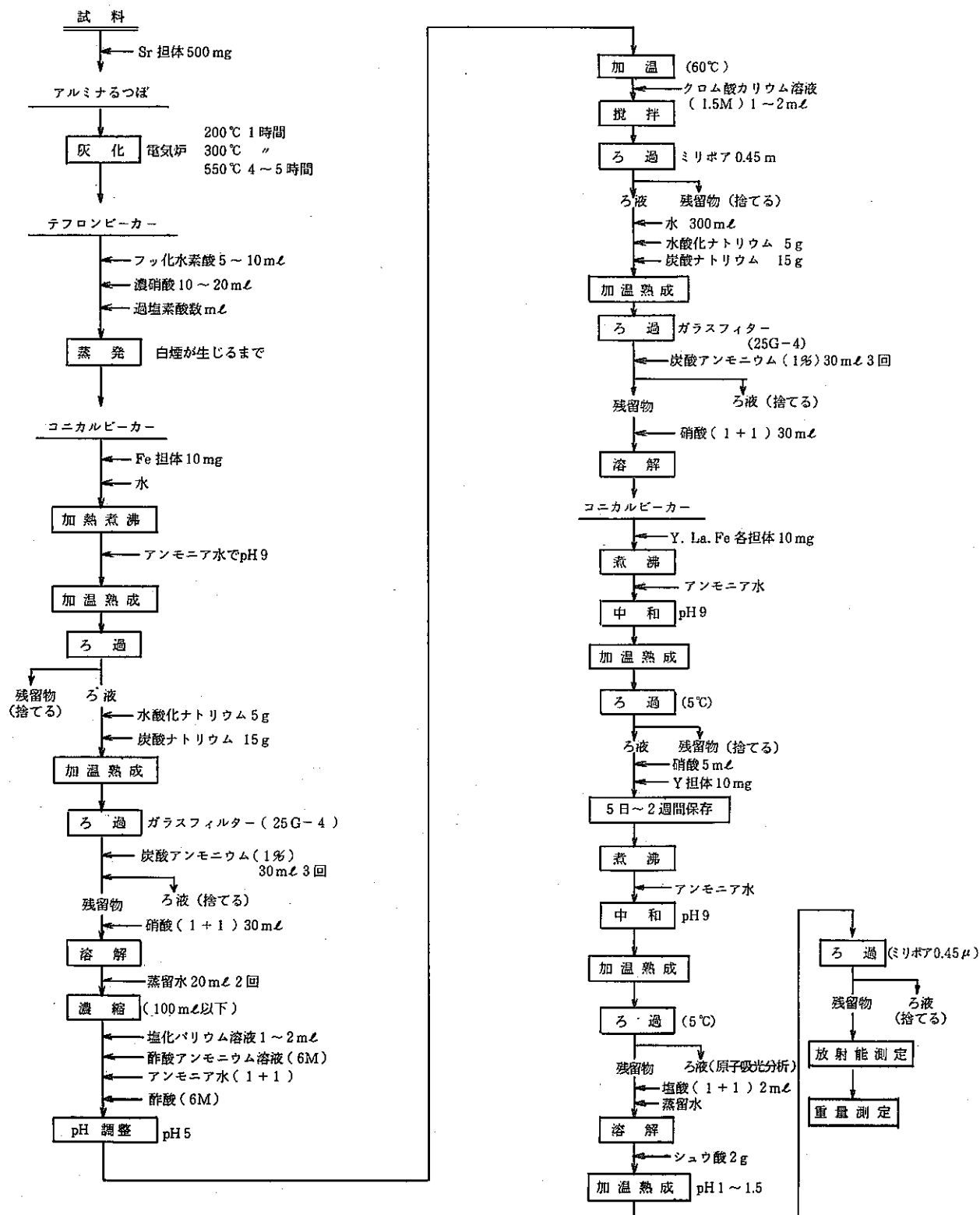
a. イットリウム の 精製法

- (1) 硝酸イットリウム Y (NO_3)₃・6H₂O 86.2g を 80 ml の水に溶解する。2～3 滴の硝酸を加え、20 ml ずつの水を 2 回使用して 1 l の分液漏斗に移す。
- (2) 分液漏斗に 120 ml の飽和硝酸アンモニウム溶液を加える。240 ml のリン酸トリブチル (TBP) を加えて 5 分間振る。10 分間放置して 2 相を分離する。
- (3) 下部の水層を別の分液漏斗にとる。240 ml の TBP をあらたに加えて 5 分間振る。2 相を分離させてから下部の水層を捨てる。
- (4) TBP の層を合わせて分液漏斗にとり、200 ml の水を加えて 5 分間振る。2 相を分離させてから下部の水層を清潔な分液漏斗にとる。
- (5) TBP の水洗を繰り返して水層を集め、TBP 層は捨てる。
- (6) 水溶液に 50 ml の四塩化炭素を加え、1 分間振ってから 2 相を分離させ四塩化炭素層を捨てる。
- (7) 水で 1 l に希釈し、ポリエチレンびんに保存する。

b. 放射能のチェック

- (1) 3 本の 40 ml 遠心分離管にそれぞれ 1 ml のイットリウム担体溶液をピペットでとり、水を加えて 20 ml に希釈する。
- (2) 水浴上で約 80℃ に加熱する。かき混ぜながら 1 : 1 アンモニア水を加えて pH を 8 とする。10 分間あたため、冷水浴中で冷却する。
- (3) 5 分間遠心分離し、上澄みを捨てる。
- (4) 2～3 ml の水を加えて沈殿をつぶし、水を加えて 20 ml に希釈する。沈殿がちょうど溶解するまで 2～3 滴の塩酸を加える。溶液を水浴で約 80℃ に加熱し、1 ml の飽和シュウ酸溶液をかき混ぜながら加える。
- (5) 冷えてから径 2.8 cm のろ紙 5 種 C でろ過し、ろ液を捨てる。
- (6) ろ紙と沈殿をホットプレート上で乾燥し、マウントして β 線を計測する。

8. 工程図



排気中の¹²⁹I, ¹³¹I 分析法

1. 要 旨

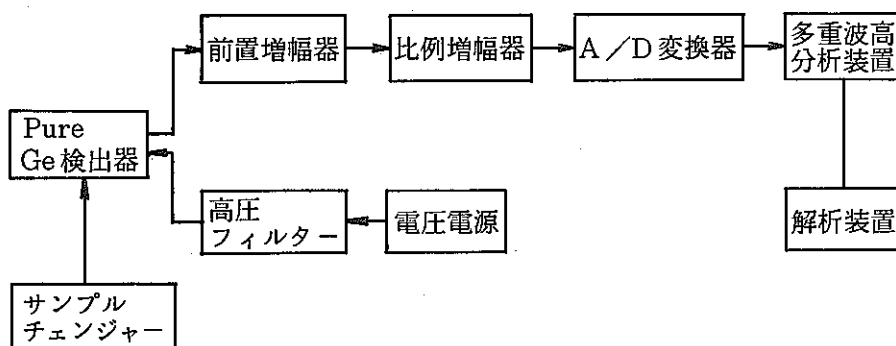
本法は排気試料中の¹²⁹I, ¹³¹I を Pure Ge 検出器で測定し、光電ピーク面積法によって定量する方法である。

2. 適用範囲および精度

本法は排気試料中に含まれる核種¹²⁹I, ¹³¹I の分析に適用しこの精度は1試料あたり5000秒測定で信頼度99.73%である。

核 種 名	形 状	検出限界値 (μCi/Sample)
¹²⁹ I	チャコールフィルター (CP-20)	9×10^{-5}
	チャコールカートリッジ (CHC-50)	
¹³¹ I	チャコールフィルター (CP-20)	6×10^{-5}
	チャコールカートリッジ (CHC-50)	

3. 装 置



Pure Ge 検出器 (LEPS)

型 式: ORTEC 1013-32500-S

検出器寸法: 32 mmφ × 10mmL

HV : 1700V

分 解 能: 474 eV (at 5.9 keV), 655 eV (at 122 keV)

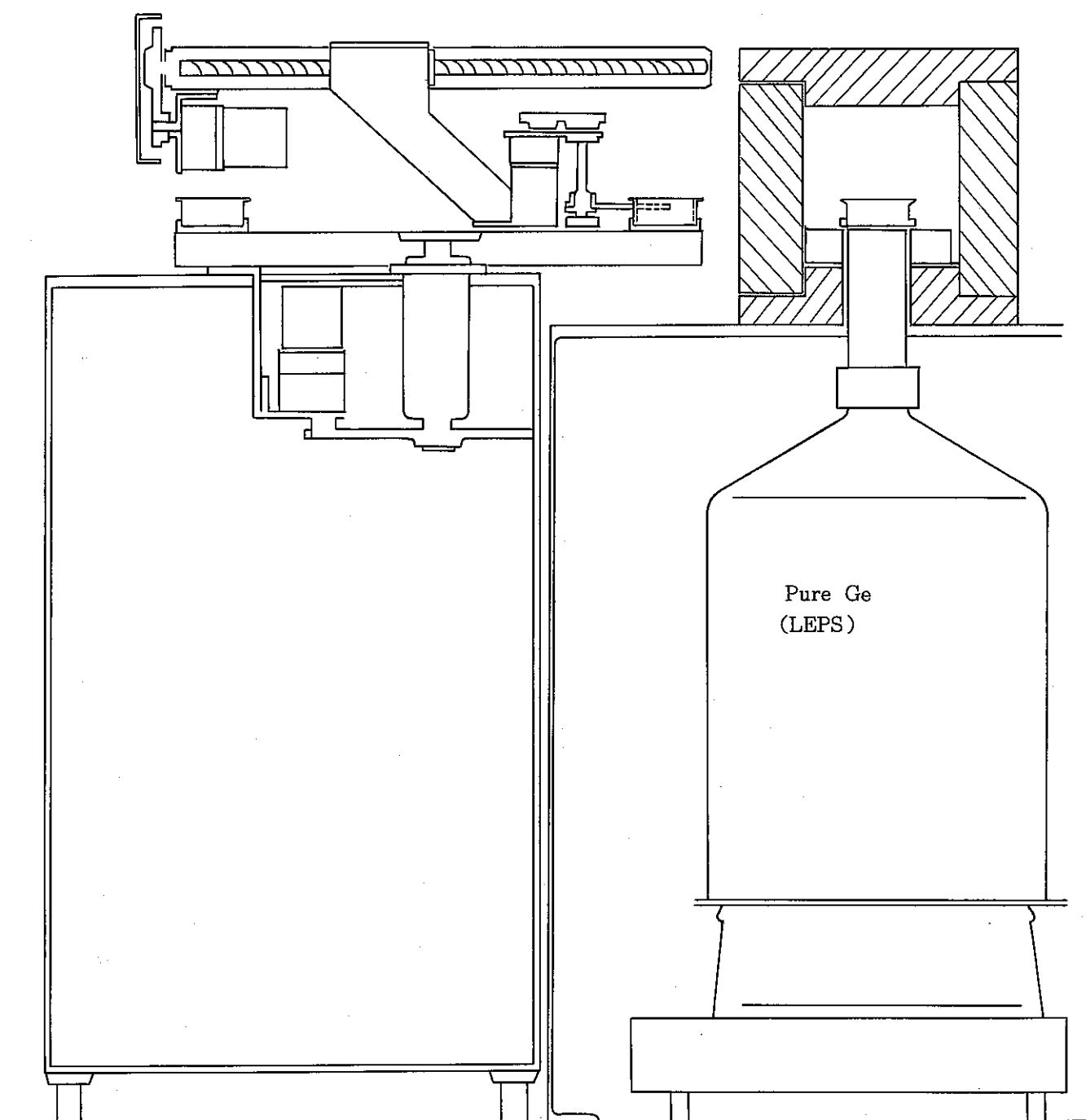


図1 サンプルチェンジャー，Pure Ge 検出器遮蔽体構造図

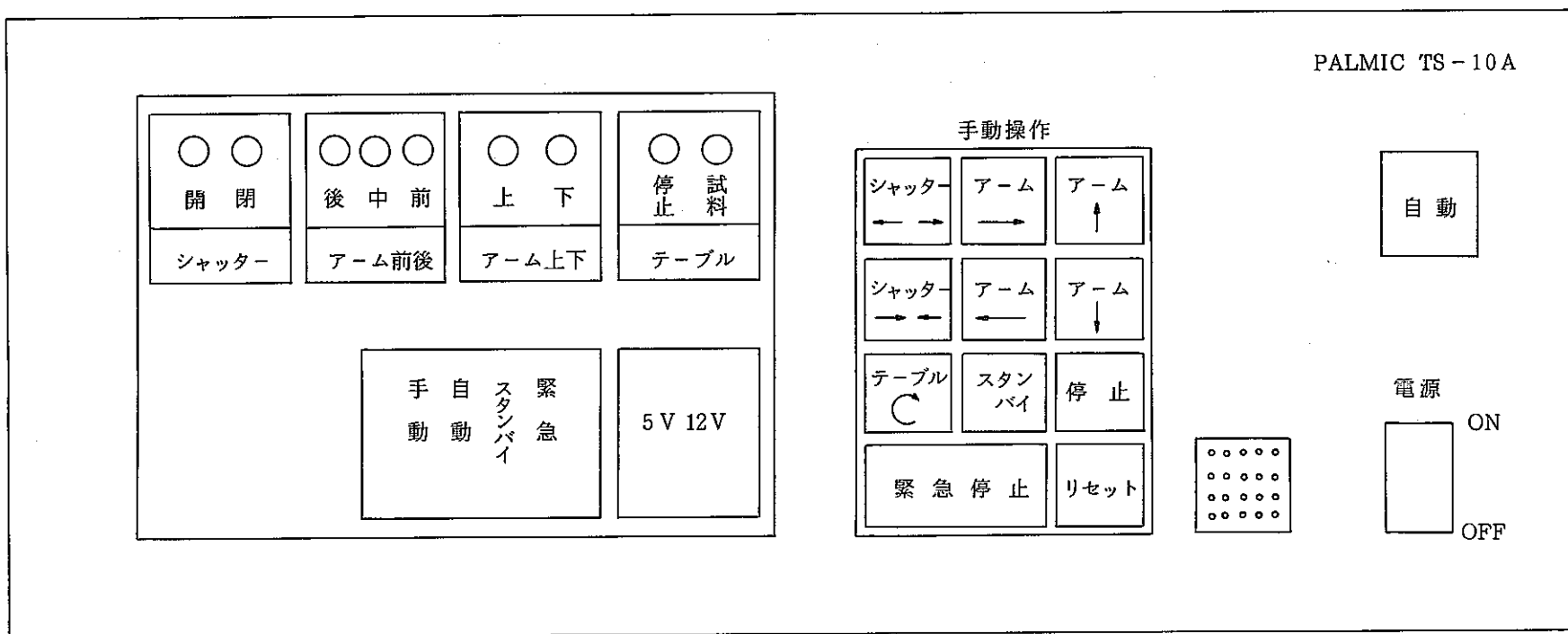


図-2 サンプルチェンジャー操作部

4. 安 全

- 1) 汚染の恐れのある作業についてゴム手袋を着用し慎重に作業を行うこと。
- 2) 電源電圧のコード接続には十分注意する。
- 3) 液体チッ素の取り扱いには皮手袋を着用し、換気、凍傷に十分注意する。

5. 操 作

5.1 自動測定法

操 作	備 考
1. サンプルチェンジャー設定 (1) サンプルチェンジャー駆動部の電源をONにする。 (2) サンプルチェンジャー操作部 (PAL MIC TS - 10A) の電源をONにする。 (3) サンプルチェンジャー操作部の 自動 ボタンを押す。 2. MCA (S-80) 設定 (1) 日付・時刻の設定 (2) FUNCTION スイッチを STATUS の位置にし、SELECT キーを押す。 (3) 4・STORE キーを押す。右記の様に画面が表示される。 右記以外であれば X = の後に 49-56 STORE YES と押す。 (4) MCA画面に REMOTE を表示させる。 FUNCTION スイッチを ADC の位置にして SELECT キーを押す。 (5) NO キーを押し、点滅している* (アスタリスク) をMODE の位置に移動させ YES キーを3回押し、REMOTE ? と表示させる。	(1) 駆動部架台内に有る。 (2) 図-2 参照 (3) 図-2 参照 (1) 操作はγ線スペクトル自動解析装置のMCA取扱項を参照する。 (3) *CRT = (49-56) (2K) OF (16K) TIME = 13:10 DATE 1 APR 84 ACQ DEVICES#1, PHA+ #2, PHA+ #3, PHA+ #4, PHA+ I/O DEVICES#1 TTY#2 TML#9 GRA X = OK ? (4) 自動測定では必ず REMOTE 状態で行う。 (5) もし YES キーを3回押して REMOTE ? と表示されない時は他の ADC に REMOTE

操 作	備 考
(6) <u>YES</u> キーを押す。画面は右記の様に表示される。 3. 測 定 (1) 測定試料をホルダーに入れサンプルチェンジャーにセットする。 (2) フロッピーディスクを用意し、右側の DY 1 に入れる。 (3) ・ (ポイント) の後に <u>ASS</u> <u>┐</u> <u>DY 1</u> <u>┐</u> <u>SP 0</u> とタイプし <u>┘</u> (RETURN) キーを押す。 (4) ・ の後に <u>LOAD</u> <u>┐</u> <u>DY 1</u> : とタイプし <u>┘</u> キーを押す。 (5) ・ の後に <u>RUN</u> <u>┐</u> <u>ANAAUT</u> とタイプし <u>┘</u> キーを押す。下記の様にプリントアウトしてくる。 ANALYZ Version 2.07 PNC TOKAI Batch file (Name, O=NONE) (O) : <u>SAAUT 2</u> <u>┘</u>	が表示されているので、解除する。解除方法は γ 線スペクトル自動解析装置の MCA 取扱項を参照する。 (6) TIME (L) = 0 13:10 1 APR 84 PSET(L) = 1000 UNIT #4 DT = 0 % TASK # R OCH#VFS = LOG (2 $\uparrow$ 20) CRT = (49-56) 2047 ch # (1) 測定試料数は最大15個まで測定できる。検出器内に試料が入っていないことを確認する。IN 側を下に入れる。 (2) フロッピーディスクは左側が DY 0, 右側が DY 1 でどちらを使ってもよい。 新しいフロッピーディスクを使用する時は、フォーマットを行う。 フォーマット方法は、γ 線スペクトル自動解析装置 5.3.3 排水試料データの解析手順の項を参照する。 (3) 以下の操作は DY 1 として操作する。 SAAUT 2 とタイプすると下記の様にプリントアウトされ <u> </u> について、タイプする。

操 作	備 考
BAT>SC	
① BAT>SC SAMPLE NO.1 HEADER DATA INPUT END?(Y/N) : <u>N</u> ↓	① NまたはNOとタイプすると 命令は引き続き実行する。
② BAT>CO ENTER PRESET TIME DIGITS [NM] : ? <u>53</u> ↓	② 53とタイプした場合は5000 秒測定となる。(N×10 ^M)
③ BAT>TR SPECTRUM FILE NUMBER : ? <u>25</u> ↓	③ フロッピーディスクのフ ァイルナンバー No.4 検出器でのフロッピーディ スケットの容量は45個の試料 が入る。
④ SAMPLE DESCRIPTION : ? <u>Z C-7. CHC-50</u> ↓	④ 試料名
⑤ USER IDENTIFICATION : ? <u>Z</u> ↓	⑤ 試料名
⑥ GEOMETRY NUMBER (1) : ? <u>3</u> ↓	⑥ ジオメトリ-2 : CP-20 3 : CHC-50
⑦ BAT>SC SAMPLE NO.2 HEADER DATA INPUT END ? (Y/N) : <u>N</u> ↓	⑦ 測定試料数だけ①～⑥をくり かえす。
⑧ BAT>SC SAMPLE NO.9 HEADER DATA INPUT END ? (Y/N) : <u>Y</u> ↓ INIT SAMPLE CHANGER SET SAMPLE CHANGER 1	⑧ ・入力終了後はYまたはYES とタイプするとそれ以後の命令 は中止されサンプルチェンジャ ー駆動部が動き測定開始。
⑨ CHANGE SAMPLE CHANGER TO 2 CHANGE SAMPLE CHANGER TO 3 CHANGE SAMPLE CHANGER TO 4 CHANGE SAMPLE CHANGER TO 5 CHANGE SAMPLE CHANGER TO 6 CHANGE SAMPLE CHANGER TO 7 CHANGE SAMPLE CHANGER TO 8	⑨ 順次、試料の測定終了後打ち 出す。
⑩ RETURN SAMPLE CHANGER 8	⑩ 全試料測定終了後 ANL>と打ち出される。

操 作	備 考
4. 解 析 測定を終了するとANL>とタイプされる。 続いてSIとタイプし以下の操作を行い解析する。 ANL><u>SI</u> ↓ ① ERROR QUOTATION (1.00) SIGMA : <u>3</u> ↓ ② ANL><u>SE</u> ↓ ENTER ANALYSIS LIBRARY NUMBER : <u>1</u> ③ ANL><u>CH</u> ↓ ④ ANL><u>MD</u> ↓ イ) MCA UNIT NUMBER(1) : <u>0</u> ↓ ロ) SPECTRUN FILE NUMBER : <u>25</u> ↓ ハ) NUMBER OF CHANNELS IN REGION (4096) : <u>2048</u> ↓ 以上フォーマット例の様に打ち出す。 さらに出したい分だけ③, ④を繰返す。	① 誤差範囲 (シグマ) の設定, 3 ② ライブラリーの設定, 1 ③ ピークエネルギーのチェック ④ 核種の定性・定量分析 (最小 検出限界プログラム) イ) ユニットナンバー : 0 をタ イプしフロッピーディスクの 解析 ロ) データ集収に入力したファ イルナンバー ハ) 2048

出力フォーマット例

```
*****
*
*      GAMMA SPECTRUM ANALYSIS
*
*****
```

CANBERRA SPECTRAN-F V2.07 SOFTWARE

PNC TOKAI

30-MAY-84 08:58:44

ANALYSIS PARAMETERS

MCA UNIT NUMBER: 1 / ADC UNIT NUMBER: 1.0
DETECTOR NUMBER: 4 / GEOMETRY NUMBER: 3
SPECTRUM SIZE: 2048 CHANNELS
ORDER OF SMOOTHING FUNCTION: 5
NUMBER OF BACKGROUND CHANNELS: 4 ON EACH SIDE OF PEAK
PEAK CONFIDENCE FACTOR: 90.0%
IDENTIFICATION ENERGY WINDOW: +- 1.00 KEV
ERROR QUOTATION: 3.00 SIGMA UNCERTAINTY

LLD CALCULATION PERFORMED

MEASURED ENERGY DIFFERENCES LISTED

MULTIPLY ANALYSIS PERFORMED

ANALYSIS OF SPECTRUM SAVED IN DISK FILE: SD0025

ANALYZED BY: Z

SAMPLE DESCRIPTION: Z C-7, CHC-50

GEOMETRY DESCRIPTION: CHC-50

SAMPLE SIZE: 1.0000E+00 EACH / CONVERSION FACTOR: 1.0000E+00

STANDARD SIZE: 1.0000E+00 EACH

ANALYSIS LIBRARY FILE: ANL001

COLLECT STARTED ON 26-MAY-84 AT 01:32:13

COLLECT LIVE TIME: 5000. SECONDS

REAL TIME: 5001. SECONDS

DEAD TIME: 0.02 %

DECAYED TO 0. DAYS, 0.0000 HOURS BEFORE THE START OF COLLECT

ENERGY CALIBRATION PERFORMED 25-MAY-84

EFFICIENCY CALIBRATION PERFORMED 26-APR-84

PNC TOKAI

30-MAY-84 08:58:44

PEAK ANALYSIS

PK	CENTROID	ENERGY	FWHM	BACKGND	NET AREA	ERROR	NUCLIDES
	CHANNEL	KEV	KEV	COUNTS	COUNTS	%	

ERROR QUOTATION AT 3.00 SIGMA
PEAK CONFIDENCE LEVEL AT 90.0%

PNC TOKAI

30-MAY-84 08:58:44

SAMPLE: Z C-7 CHC-50
DATA COLLECTED ON 26-MAY-84 AT 01:32:13
DECAYED TO 0. DAYS, 0.0000 HOURS BEFORE THE START OF COLLECT.

RADIONUCLIDE ANALYSIS REPORT

NUCLIDE	ACTIVITY CONCENTRATION IN $\mu\text{Ci}/\text{EACH}$				ENERGY COMPARISON (KEV)	
	MEASURED	ERROR	DECAY CORRECTED	ERROR	EXPECT	DIFF
I-129	LLD<2.25E-05		LLD<2.25E-05		39.58	
I-131	LLD<7.47E-06		LLD<7.47E-06		364.46	

TOTAL	0.00E-01	+/-0.00E-01	0.00E-01	+/-0.00E-01		

ERROR QUOTATION AT 3.00 SIGMA
LLD CONFIDENCE LEVEL AT 90.0%

ANL > EX)

全て解析終了

5.2 手動測定法

操 作	備 考
1. 試料を Pure Ge 検出器の上にセットする。	1. 試料を検出器中央に IN を下側へセットする。
2. MCA (S-80) の設定	2. MCA の設定は γ 線スペクトル自動解析装置の MCA の取り扱い方を参照する。
3. 試料の測定	3. "
4. 測定データの解析	4. 解析は排水中の γ 線放出核種分析法の解析操作を参照する。

6. 計 算

光電ピーク法による核種定量

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 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ 又は $\mu\text{Ci}/\text{サンプル}$) は次式によって求める。

$$C = \frac{NP}{3.7 \times 10^4 \cdot \epsilon_{\text{peak}} \cdot \eta \cdot M} \quad (1)$$

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 η : 着目したガンマ線の放出割合

M : 試料の体積 (試料)

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、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。

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

ここで、

N_i : i チャンネルの計数値

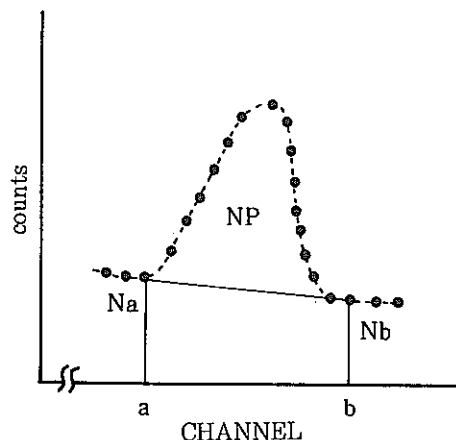
a : 低エネルギー側のピーク境界チャンネル

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)

N_a : a チャンネルの計数値

N_b : b チャンネルの計数値



3) NP の標準偏差 σ_{NP} は次のように表わされる。

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

従って核種濃度 C の標準偏差 σ_C は、

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

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、

$$C = \frac{NP - NP_{B.G.}}{3.7 \times 10^4 \cdot \epsilon_{\text{peak}} \cdot \eta \cdot M} \quad (5)$$

その標準偏差 σ_C は、

$$\sigma_C = \frac{1}{3.7 \times 10^4 \cdot \epsilon_{\text{peak}} \cdot \eta \cdot M} \cdot \sqrt{\sigma_{NP}^2 + \sigma_{NP(B.G.)}^2} \quad (6)$$

ここで $\sigma_{NP(B.G.)}$ 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。

排気中のウラン分析法

1. 要 旨

排気中のダストを捕集した HE-40Tろ紙を電気炉で灰化後、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、鉄共沈後硝酸系陰イオン交換法によりプルトニウムを除去し、TBP抽出法でウランを分離して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 線波高分析装置で測定し定量する。

2. 適用範囲および精度

本法はウランの濃度が $5 \times 10^{-8} \mu\text{Ci}$ /試料以上の排気中のダストろ紙に適用できる。15時間測定で信頼度 99.73%である。

3. 試薬および装置

- 1) U-232 標準溶液；10 dpm/ml 程度のものを用いる。
- 2) 濃硝酸；(3+2)，(3+10)
- 3) Fe 担体 (10mg/ml)； $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 12.1g を水で溶解し，250ml とする。
- 4) 過酸化水素水
- 5) 過塩素酸
- 6) フッ化水素酸
- 7) 陰イオン交換樹脂

硝酸系，塩酸系イオン交換；ダイヤイオン SA#100 (100~200 mesh Cl 形あるいは Dowex 1×8 (100~200 mesh Cl 形)，または BIO・RAD 1×8 (100~200 mesh Cl 形) を次のようにコンディショニングする。

- (i) 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。上澄みをデカンテーションにより除く。
- (ii) 水酸化ナトリウム溶液 (120g NaOH/ℓ) を 1ℓ 加えよく攪拌する。上澄みをデカンテーションにより除く。
- (iii) 1ℓ の水を加えてよく攪拌する。上澄みをデカンテーションにより除く。
- (iv) 塩酸 (1+1) 2ℓ 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。
- (v) (i) の要領で上澄みが中性になるまで樹脂を水洗する。
- (vi) 水に浸したまま保存する。

- 8) イオン交換カラム；図 1

- 9) 分液ロート
- 10) アルミナルツボ
- 11) テフロンビーカー
- 12) 電気炉
- 13) TBP-トルエン溶液(1+3)
- 14) 炭酸アンモニウム・アンモニア混合液；炭酸アンモニウム 50g にアンモニア水 150ml を加えて水で 1ℓ とする。
- 15) チモールブルー指示薬；チモールブルー 100mg をエチルアルコール 20ml に溶解し水で 100ml にする。
- 16) 硫酸(1+19)
- 17) アンモニア水
- 18) 電着セル；図 2
- 19) 電着板；直径 24.5mm 厚さ 1mm SUS-304 ステンレス，希硝酸で煮沸洗浄しておく。
- 20) 電着装置；1A 程度の電流が流せるもの。
- 21) α線波高分析装置

4. 安 全

- 1) 酸類・アルカリ類の皮ふ，眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業については，ゴム手袋を着用し慎重に行なうこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) ダストを捕集したろ紙をアルミナルツボにとり， ^{232}U 標準溶液を正確に加え，乾燥させる。 2) 電気炉で灰化する。	1) ^{232}U は数 dpm 程度を加える。 2) 200℃ 1 時間，300℃ 1 時間，550℃ 3～4 時間，この時ほとんどの有機物は分解する。
3) 灰化したろ紙をテフロンビーカーに移し，硝酸 10～20ml，フッ化水素酸 5～10ml，過塩素酸数 ml を加え，サンドバスで加熱する。	3)～4) の操作は保護メガネを着用すること。又フードの開口面は 10 cm とする。
4) 過塩素酸の白煙が生じたらサンドバスよりおろし，硝酸で加熱溶解し 500ml のコニカルビーカーに移し，水で液量を 300ml とする。	4) フッ化水素酸は完全に飛ばすこと。

操 作	備 考
5) Fe担体 (10mg/ml) を 1 ml 加え, サンドバス上で煮沸する。 6) 水酸化物の沈殿が生ずるまでアンモニア水を加え加温熟成する。 7) ろ紙 (5A) で沈殿をろ過し, ろ液はコニカルビーカー 500 ml に受ける。 8) ろ液に硝酸を適量加え, pH を 4 以下としたのち, 再び Fe 担体を 1 ml 加え, 6) と同様に操作する。 9) 沈殿を 7) の沈殿に合せる。 10) 沈殿を温硝酸 (3+2) 10 ml で溶かす。ろ液を 100 ml ビーカーに受ける。 11) ろ紙を温硝酸 (3+2) 10 ml で 2 回洗う。洗液は 10) のろ液に合せ蒸発乾固する。 12) 硝酸 (3+2) 10 ml, 過酸化水素数滴を加え, 加熱溶解する。 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約 2 ml/min 以下で通す。 14) 硝酸 (3+2) 50 ml を流し, 流出液をビーカーに受け蒸発乾固する。 15) 硝酸 (3+10) 15 ml に加温溶解し放冷する。 16) あらかじめ予備平衡を行なった TBP-トルエン溶液 (1+3) 15 ml の入った分液ロートに移し, ビーカーは硝酸 (3+10) 5 ml × 2 回で洗浄し, 分液ロートに合せる。 17) 2 分間振とう後, 水層を再び分液ロートに受け, 1) と同様に抽出し, 水層はすてる。 18) 有機層を合せ硝酸 (3+10) 20 ml を加え, 2 分間振とうする。 19) 水層をすて, 有機層に炭酸アンモニウム-アンモニア混液 20 ml を加え, 2 分間振とうしウランを逆抽出する。 20) 水層はビーカーに受ける。この操作を 3 回くり返し, 水層はすべてビーカーに合せる。	5) 炭酸ガスを完全に追い出す。 6) よく攪拌しながら加える。沈殿が生じたらさらに 2~3 ml 過剰に加える。 7) 沈殿及びコニカルビーカーは微アンモニア水 (炭酸ガスを追い出したもの) で洗浄し, ろ液に合せる。 11) 軽く乾固する程度にする。 13) 調整は硝酸 (3+2) 50 ml 位流す。 14) 軽く乾固する程度にする。 19) 中和反応によってガスが出るので注意する。

操 作	備 考
21) ビーカをサンドバス上で蒸発乾固する。	21) 塩の結晶が生ずるので昇華するまで加熱する。
22) 濃硝酸で再溶解し過塩素酸数滴を加え蒸発乾固する。	22) 過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また0.5ml以上は加えないこと。
23) 硫酸 (1+19) 5ml 加え、加熱溶解する。	
24) チモールブルー指示薬を1滴加える。	
25) チモールブルーの赤色が黄変するまで、よく攪拌しながらアンモニア水を滴下する。	
26) 硫酸 (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滴加剰に加える。	
27) 電着板をセットした電着セルに26)の電着液を移す。	
28) 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 0.8Aで2時間通電する。	
29) アンモニア水を2滴加え、さらに1分間通電する。	
30) 電着装置から電着セルをはずし、電解液を捨てる。セル内を水で十分洗浄したのち、電着板を取りはずす。	
31) 電着板を水でよく洗いドライヤーで乾燥する。ヒーター上で焼き付ける。	
32) α 線自動解析装置によって測定する。	32) 測定は α 線自動解析装置マニュアル参照のこと。

7. 計 算

$$\text{ウラン濃度 } (\mu\text{Ci/試料}) A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22 \times 10^6}$$

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

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

- A : ウラン放射能濃度 ($\mu\text{Ci}/\text{試料}$)
 σ_A : ウラン放射能濃度の誤差 ($\mu\text{Ci}/\text{試料}$)
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 (分)
 t_b : B・G測定時間 (分)
 S_1 : 試料測定におけるウランチャンネル計数值 (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測定におけるウランチャンネル計数值 (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. 解説および文献

- (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)

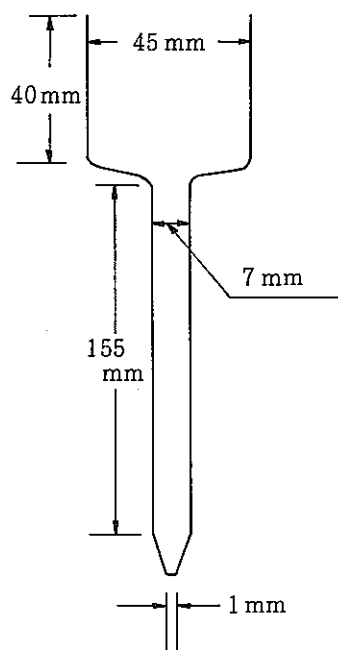


図1 イオン交換カラム

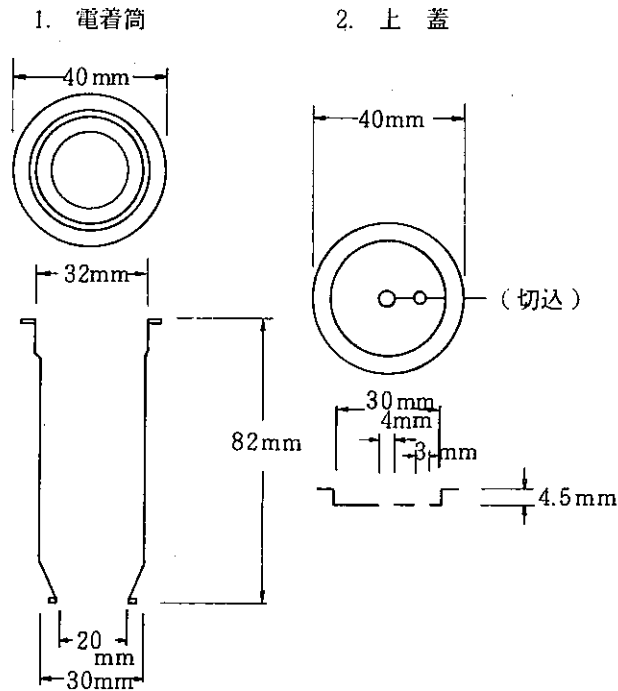


図2 電着セル

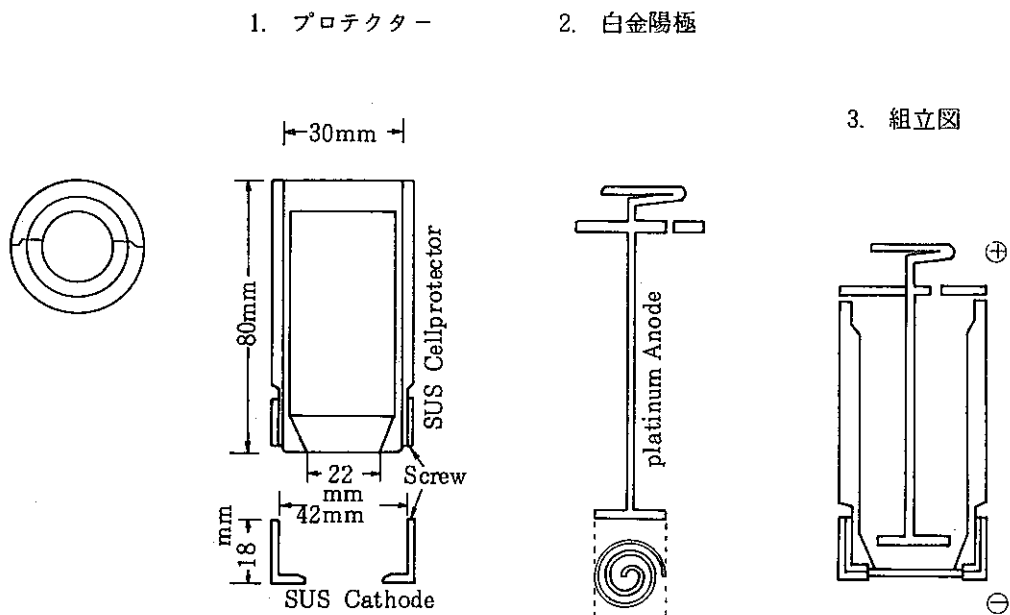
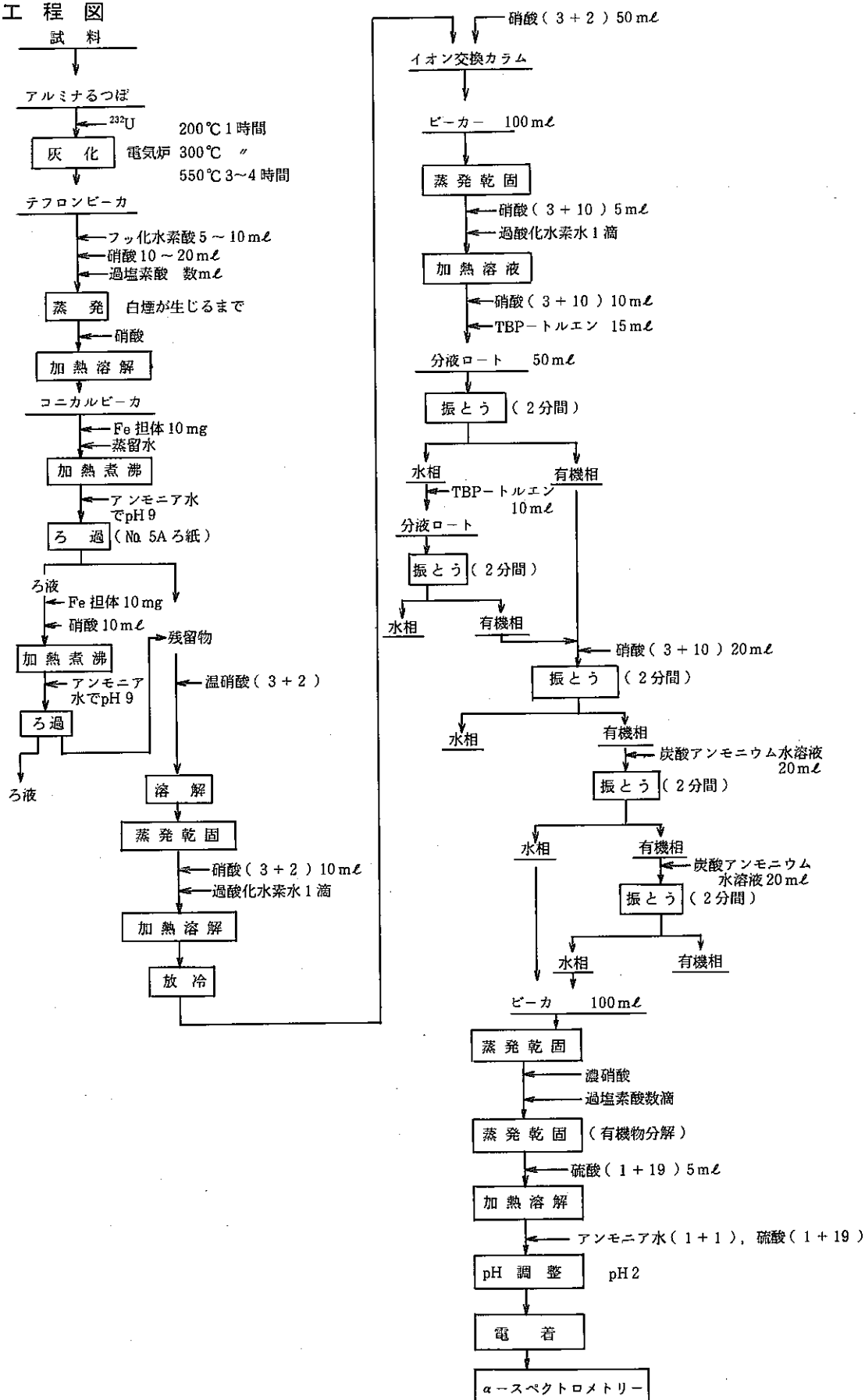


図3 電着セルプロテクターと白金電極

8. 工程図



排気中のプルトニウム分析法

1. 要 旨

排気中のダストを捕集した HE-40 Tろ紙を電気炉で灰化後フッ化水素酸処理により、完全に分解したのち、硝酸で溶解し鉄共沈後、硝酸系陰イオン交換法によりウランを除去し、プルトニウムを分離して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 線波高分析装置で測定し、定量する。

2. 適用範囲および精度

本法はプルトニウムの濃度が $5 \times 10^{-8} \mu\text{Ci}$ / 試料以上の排気中のダストろ紙に適用できる。
15 時間測定で信頼度 99.73 % である。

3. 試薬および装置

- 1) ^{242}Pu 標準溶液；10 dpm / ml 程度のもを用いる。
- 2) 濃硝酸，硝酸（3 + 2）
- 3) 塩酸（2 + 1）
- 4) 過酸化水素水
- 5) 過塩素酸
- 6) フッ化水素酸
- 7) 陰イオン交換樹脂

硝酸系，塩酸系イオン交換；ダイヤイオン SA #100（100～200 mesh Cl 形）あるいは Dowex 1 × 8（100～200 mesh Cl 形），または BIO・RAD 1 × 8（100～200 mesh Cl 形）を次のようにコンディショニングする。

- (i) 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。上澄みをデカンテーションにより除く。
- (ii) 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。
- (iii) 1 l の水を加えてよく攪拌する。上澄みをデカンテーションにより除く。
- (iv) 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。
- (v) (i) の要領で上澄みが中性になるまで樹脂を水洗する。
- (vi) 水に浸したまま保存する。

- 8) イオン交換カラム；図 1

- 9) 塩酸・ヨウ化アンモニウム混合液 (HCl : 8 M, NH_4I 0.1 M); NH_4I 14.5 g を水 313.4 ml に溶かし HCl で 1 l にする。使用当日調製する。
- 10) 鉄担体 (10 mg/ml); $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 12.1 g を水で溶解し 250 ml とする。
- 11) アルミナルツボ
- 12) テフロンビーカー
- 13) 電気炉
- 14) チモールブルー指示薬; チモールブルー 100 mg をエチルアルコール 20 ml に溶解し水で 100 ml にする。
- 15) 硫酸 (1 + 19)
- 16) アンモニア水
- 17) 電着セル; 図 2
- 18) 電着板; 直径 24.5 mm, 厚さ 1 mm SUS 304 ステンレス, 希硝酸で煮沸洗浄しておく。
- 19) 電着装置; 1 A 程度の電流が流せるもの
- 20) α 線波高分析装置

4. 安 全

- 1) 酸類, アルカリ類の皮ふ, 眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意する。
- 2) 必要に応じて保護メガネを着用する。
- 3) 汚染の恐れのある作業については, ゴム手袋を着用し慎重に行なうこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) ダストを捕集したろ紙をアルミナルツボにとり, ^{242}Pu 標準溶液を正確に加え, 乾燥させる。 2) 電気炉で灰化する。	1) ^{242}Pu は数 dpm 程度加える。 2) 200℃, 1 時間, 300℃, 1 時間, 550℃ 3 ~ 4 時間, この時ほとんどの有機物は分解する。
3) 灰化したろ紙をテフロンビーカーに移し硝酸 10 ~ 20 ml, フッ化水素酸 5 ~ 10 ml, 過塩素酸数 ml を加え, サンドバス上で加熱する。	3) 3), 4) の操作は保護メガネ等を着用すること。又フードの開口面は 10 cm とする。
4) 過塩素酸の白煙が生じたらサンドバスよりおろし, 硝酸で加熱溶解し 500 ml のコニカルビーカーに移し, 水で液量を 300 ml とする。	4) フッ化水素酸は完全に飛ばすこと。
5) Fe 担体 (10 mg/ml) を 1 ml 加え, サンドバス上で煮沸する。	5) 炭酸ガスを完全に追い出す。

操 作	備 考
6) 水酸化物の沈殿が生ずるまでアンモニア水を加え、加温熟成する。	6) よく攪拌しながら加える。沈殿が生じたらさらに2~3ml過剰に加える。
7) ろ紙(5A)で沈殿をろ過し、ろ液はコニカルビーカー500mlに受ける。	7) 沈殿及びコニカルビーカーは微アンモニア水(炭酸ガスを追い出したもの)で洗浄し、ろ液に合せる。
8) ろ液に硝酸を適量加え、pHを4以下としたのち、再びFe担体を1ml加え、6)と同様に操作する。	
9) 沈殿を7)の沈殿に合せる。	
10) 合せた沈殿を温硝酸(3+2)10mlで溶かす。ろ液を100mlビーカーに受ける。	
11) ろ紙を温硝酸(3+2)10mlで2回洗う。洗液は10)のろ液に合せる。	
12) この溶液を蒸発乾固する。	12) 軽く乾固する。
13) 硝酸(3+2)10ml 過酸化水素1滴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約2.0ml/min以下で通す。	14) 調整は硝酸(3+2)50ml位流す。
15) 硝酸(3+2)50mlを流す。	15) Uは徐々に溶離する。
16) 塩酸(2+1)50mlを流す。	
17) 塩酸・ヨウ化アンモニウム混合液50mlを流す。	
18) 流出液を100mlビーカーに受け、蒸発乾固する。	
19) 濃硝酸で再溶解させ過塩素酸数滴(0.5ml以下)を加えて蒸発乾固する。	19) 過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また0.5ml以上加えないこと。
20) 硫酸(1+19)5mlを加え加熱溶解する。	
21) チモールブルー指示薬を1滴加える。	
22) チモールブルーの赤色が黄変するまで、よく攪拌しながらアンモニア水を滴下する。	
23) 硫酸(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滴加剰に加える。	
24) 電着板をセットした電着セルに電着液を移す。	
25) 電着装置に電着セルをセットし、DC 0.8Aで2時間通電する。	
26) アンモニア水を2滴加え、さらに1分間通電する。	

操 作	備 考
27) 電着装置から電着セルをはずし、電解液を捨てる。 セル内を水で十分洗浄したのち、電着板を取りはずす。	27) この操作は手早く行う。
28) 電着板を水でよく洗いドライヤーで乾燥する。ヒーター上で10分1回加熱焼き付ける。	
29) 電着試料は、シリコン半導体検出器で測定する。	29) 測定はα線スペクトル自動解析装置マニュアル参照のこと。

6. 計 算

$${}^{238, 239, 240}\text{Pu} (\mu\text{Ci}/\text{試料}) A = \frac{\frac{S_1}{t} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t} - \frac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22 \times 10^6}$$

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

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

A : Pu-238, 239, 240 放射能濃度 ($\mu\text{Ci}/\text{試料}$)

σ_A : Pu-238, 239, 240 放射能濃度の誤差 ($\mu\text{Ci}/\text{試料}$)

K : スパイクした Pu-242 量 (dpm)

σ_K : スパイクした Pu-242 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-238, 239, 240 チャンネル計数値 (counts)

S_2 : 試料測定における Pu-242 チャンネル計数値 (counts)

B_1 : B.G 測定における Pu-238, 239, 240 チャンネル計数値 (counts)

B_2 : B.G 測定における Pu-242 チャンネル計数値 (counts)

Y : 回収率 (%)

f : 計数効率 (%)

7. 解説および文献

- (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)

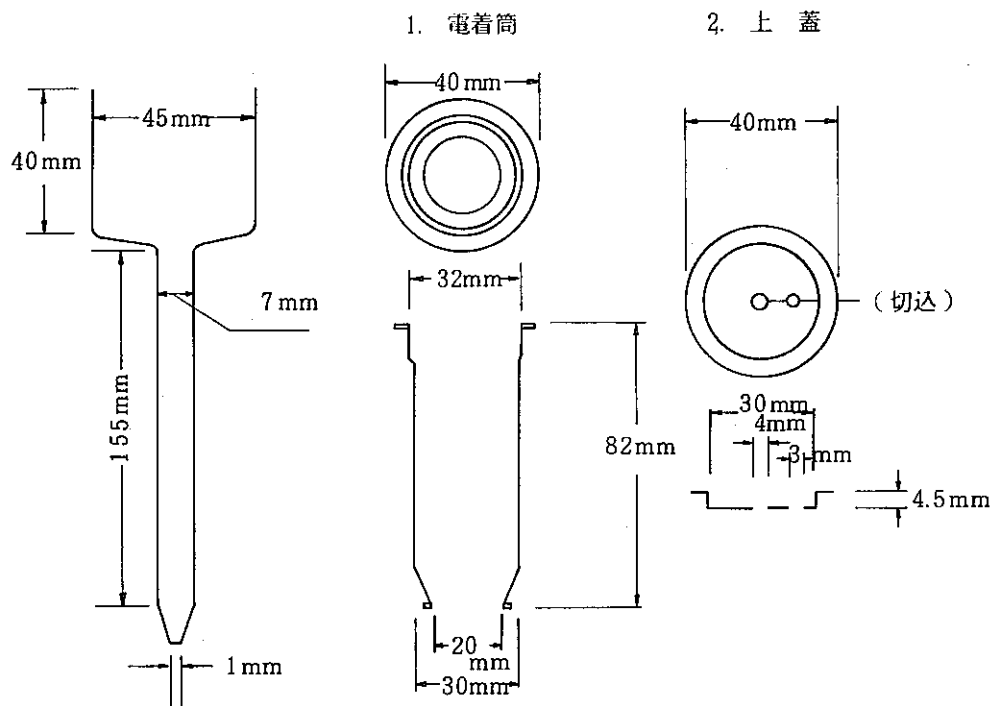


図1 イオン交換カラム

図2 電着セル

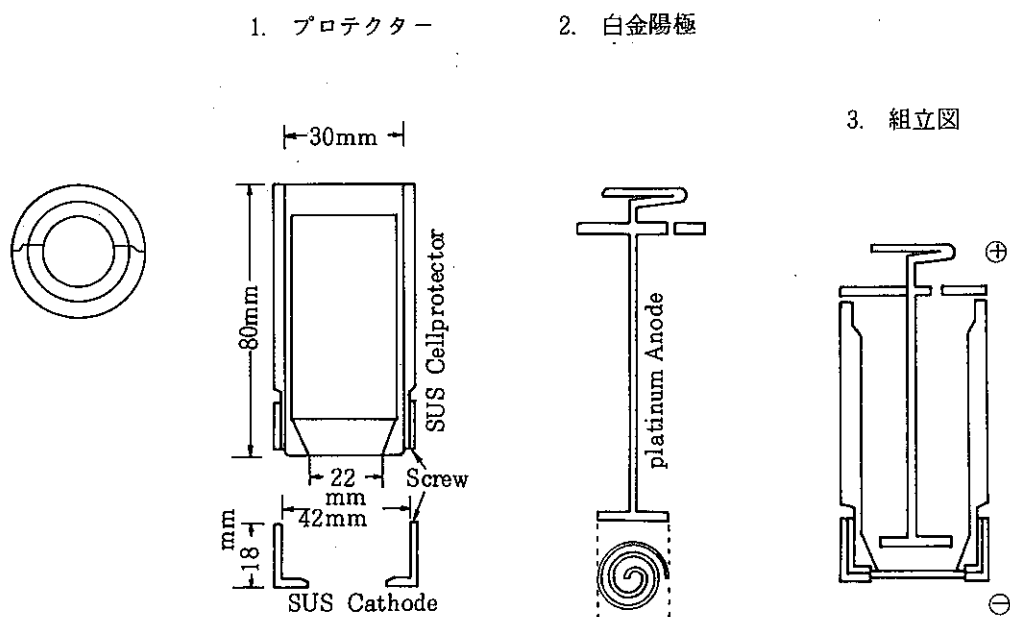
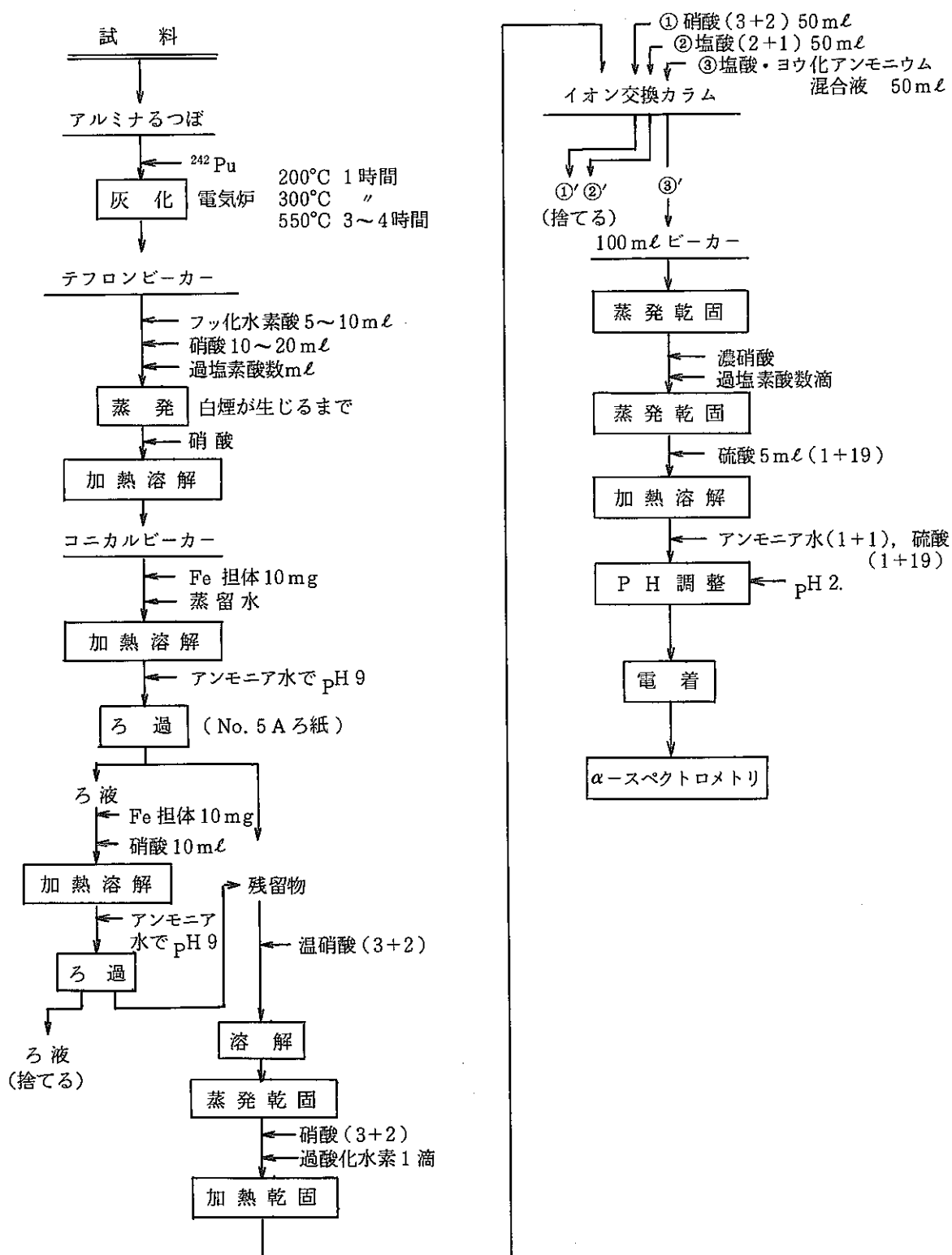


図3 電着セルプロテクターと白金電極

8. 工 程 図



排気中のPu, U, ⁹⁰Sr 系統分析法

1. 要 旨

排気中のダストを捕集した HE-40T ろ紙を電気炉で灰化後、フッ化水素酸処理により完全に分解する。鉄共沈し Pu, U と ⁹⁰Sr を分ける。次に硝酸系陰イオン交換により U と Pu を分離する。

2. 適用範囲

核 種	適用範囲 $\mu\text{Ci}/\text{試料以上}$
⁹⁰ Sr	5×10^{-7}
Pu	5×10^{-8}
U	5×10^{-8}

3. 試薬および装置

- 1) Sr 担体溶液 ($0.1 \text{ g Sr}/\text{ml}$) ; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 121 g を水に溶解して 500 ml にする。
- 2) ²⁴²Pu 標準溶液 ; 10 dpm/ml 程度のものを用いる。
- 3) ²³²U 標準溶液 ; 10 dpm/ml 程度のものを用いる。
- 4) 濃硝酸, 硫酸 (3 + 2)
- 5) Fe 担体 ($10 \text{ mg}/\text{ml}$) ; $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 12.1 g を水に溶解し, 250 ml とする。
- 6) 過塩素酸
- 7) フッ化水素酸
- 8) アンモニア水
- 9) 陰イオン交換樹脂

硝酸系, 塩酸系イオン交換 ; ダイヤイオン SA#100 (100~200 mesh Cl 形) あるいは Dowex 1 × 8 (100~200 mesh Cl 形), または BIO・RAD 1 × 8 (100~200 mesh Cl 形) を次のようにコンディショニングする。

- (i) 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。上澄みをデカンテーションにより除く。
- (ii) 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。上澄みをデカンテーションにより除く。
- (iii) 1 l の水を加えてよく攪拌する。上澄みをデカンテーションにより除く。

(iv) 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。

(v) (i) の要領で上澄みが中性になるまで樹脂を水洗する。

(vi) 水に浸したまま保存する。

10) 過酸化水素水

11) 塩酸 (2 + 1)

12) 塩酸・ヨウ化アンモニウム混合液 (8 M HCl・0.1 M NH₄I) ; 使用当日調整する。

13) アルミナろつば

14) テフロンビーカー

15) 電気炉

4. 安 全

1) 酸類・アルカリ類の皮ふ、眼への飛散および濃厚ガスの吸入等のないように注意する。

2) 必要に応じて保護メガネを着用する。

3) 汚染の恐れのある作業については、ゴム手袋を着用し慎重に行なうこと。

5. 分析操作

操 作	備 考
1) ダストを捕集したろ紙をアルミナルツボにとり Sr 担体溶液, ²⁴² Pu 標準溶液, ²³² U 標準溶液を加え乾燥させる。	
2) 電気炉で灰化する。	2) 200℃ 1 時間, 300℃ 1 時間, 550℃ 3~4 時間, この時ほとんどの有機物は分解する。
3) 灰化したろ紙をテフロンビーカーに移し, 硝酸 10~20 ml, フッ化水素酸 5~10 ml, 過塩素酸数 ml を加え, サンドバス上で加熱する。	3)~4) の操作は保護メガネ等を着用すること。又フードの開口面は 10 cm とする。
4) 過塩素酸の白煙が生じたらサンドバスよりおろし, 硝酸で加熱溶解し 500 ml のコニカルビーカーに移し, 水で液量を 300 ml とする。	4) フッ化水素酸は完全に飛ばすこと。
5) Fe 担体 (10 mg/ml) を 1 ml 加え, サンドバス上で煮沸する。	5) 炭酸ガスを完全に追い出す。
6) 水酸化物の沈殿が生ずるまでアンモニア水を加え, 加温熟成する。	6) よく攪拌しながら加える。沈殿が生じたらさらに 2~3 ml 過剰に加える。

操 作	備 考
7) ろ紙 (5A) で沈殿をろ過し、ろ液はコニカルビーカー 500ml に受ける。	7) 沈殿及びコニカルビーカーは微アンモニア水 (炭酸ガスを追い出したもの) で洗浄し、ろ液に合せる。
8) ろ液に硝酸を適量加え、pH を 4 以下としたのち、再び Fe 担体を 1ml 加え、6) と同様に操作する。	
9) 沈殿を 7) の沈殿に合せる。	9) ろ液は Sr 分析に使用する。排気中の Sr 分析法マニュアル参照のこと。
10) 合せた沈殿を温硝酸 (3 + 2) 10ml で溶かす。ろ液を 100ml ビーカーに受ける。	
11) ろ紙を温硝酸 (3 + 2) 10ml で 2 回洗う。洗液は 10) のろ液に合せる。	
12) この溶液を蒸発乾固する。	12) 軽く乾固する。
13) 硝酸 (3 + 2) 10ml 過酸化水素 1 滴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約 2 ml/min で通す。	14) 調整は硝酸 (3 + 2) 50ml 位流す。
15) 硝酸 (3 + 2) 50ml を流し U を流出する。	15) 流出液は U 分析に使用する。 排気中の U 分析法マニュアル参照のこと。
16) 塩酸 (2 + 1) 50ml を流す。	
17) 塩酸・ヨウ化アンモニウム混合液 50ml を流す。	17) 溶離液は Pu 分析に使用する。 排気中の Pu 分析法マニュアル参照のこと。
18) 流出液を 100ml ビーカーに受け蒸発乾固する。	

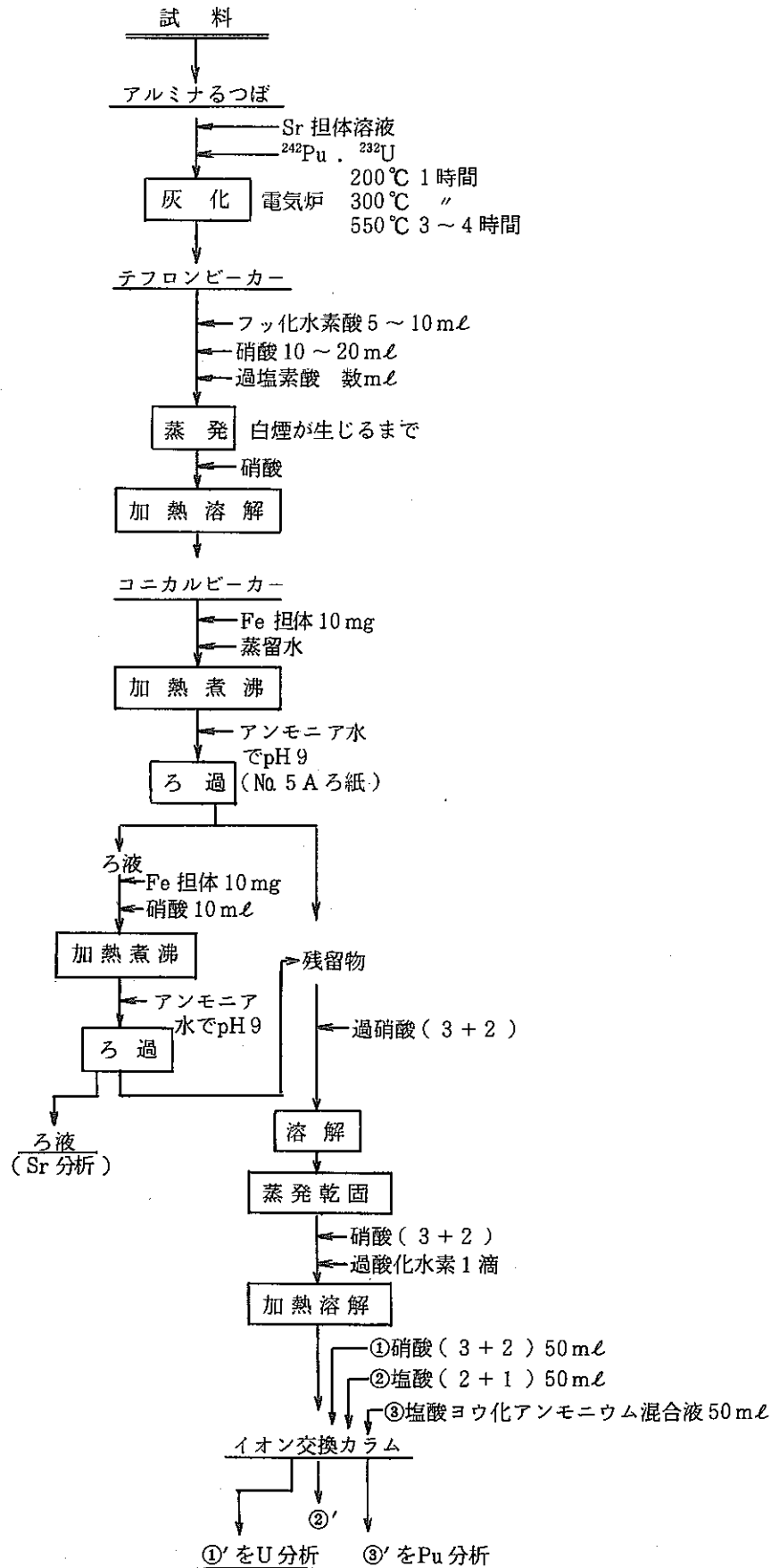
6. 計 算

Pu, U, Sr の各分析マニュアルの計算式に従う。

7. 解説および文献

- (1) 放射性 Sr 分析法, 科学技術庁 1963 年
- (2) 井上義和, 阪上正信; Journal of Radiation Research 11-2, 98~106 (1970)
- (3) Norton Y. Chu; Anal. Chem, 43(3), 449 (1971)

8. 工程図



$\alpha \cdot \beta$ 線放射能測定装置

1. 適用範囲

このマニュアルは、排水等の全 α 及び全 β 放射能を測定するために用いる $\alpha \cdot \beta$ 線放射能測定装置の取扱い方法について適用する。

2. 機器構成および仕様

(1) プローブ

(a) Zns (Ag) シンチレーション検出器 (Aloka ZD-453 FU)

(i) 測定放射線 : α 線

(ii) 寸 法 : 76 ϕ $\times$ 332 mm

(iii) 重 量 : 約 3 kg

(iv) 測定台

(イ) 適用試料皿 : 50 ϕ $\times$ 6 mm

(ロ) 試料面——検出器窓間距離 : 約 1.2 mm (測定時)

(ハ) 試料皿位置切換え : UP-DOWN 切換え

(ニ) 寸 法 : 124 $\times$ 108 $\times$ 195 mm

(b) GM 管検出器 (Aloka GP-14 V)

(i) 測定放射線 : $\beta(\gamma)$ 線

(ii) GM 管 : 端窓型, 50 mm ϕ

(iii) 寸 法 : 76 ϕ $\times$ 230 mm

(iv) 測定台

(イ) 遮 蔽 : 鉛 30 mm 厚

(ロ) 試 料 棚 : 4 段, 10~40 mm 可変

(ハ) 適用試料皿 : 50 ϕ $\times$ 6 mm

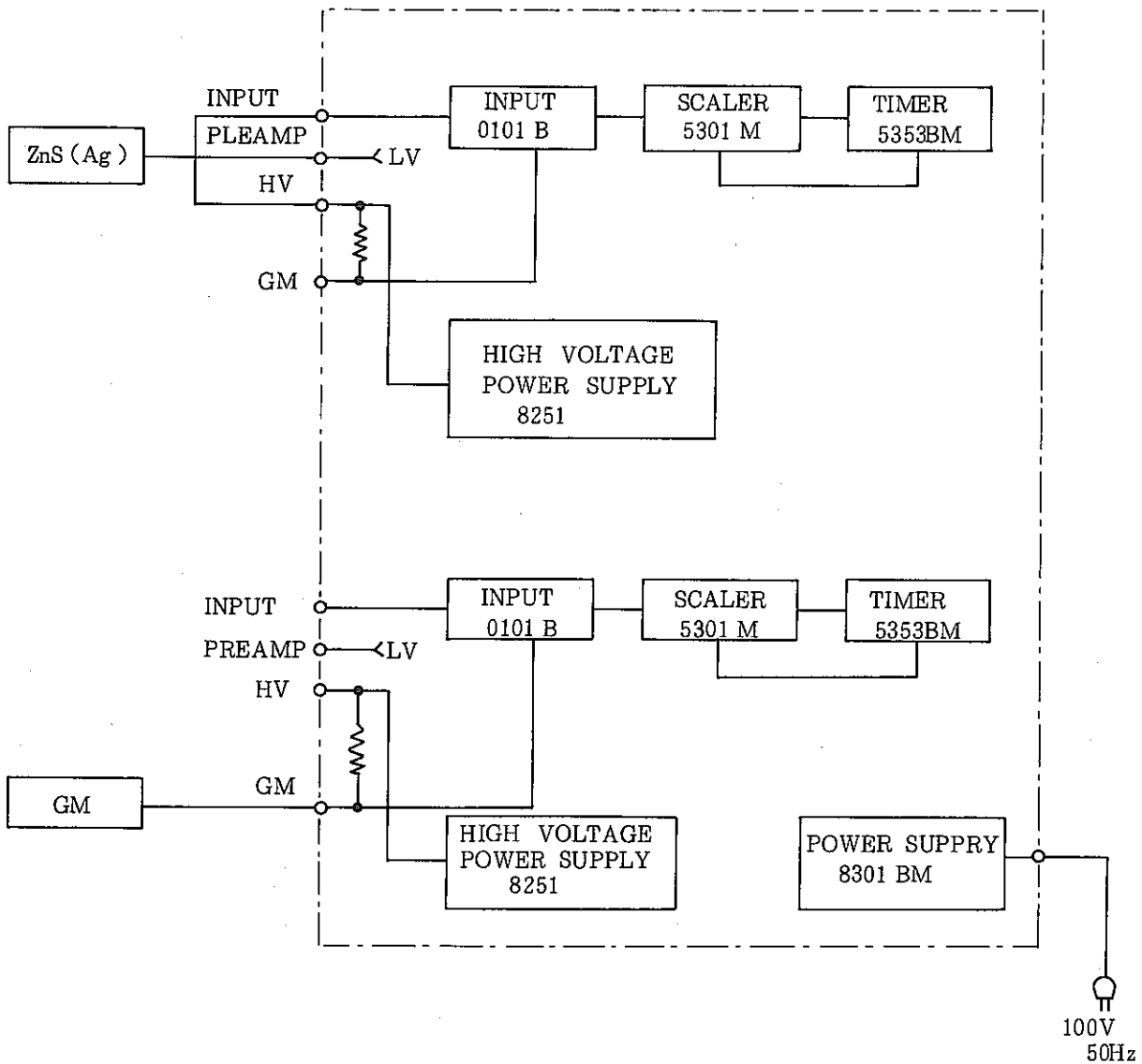
(v) 重 量 : 約 37 kg

(2) 計測部

図 1 に $\alpha \cdot \beta$ 線放射能測定装置のブロックダイアグラムを示す。

3. 操作方法

図 2 に $\alpha \cdot \beta$ 線放射能測定装置計測部の正面図を示し、以下の説明はこの図をもとに行なう。

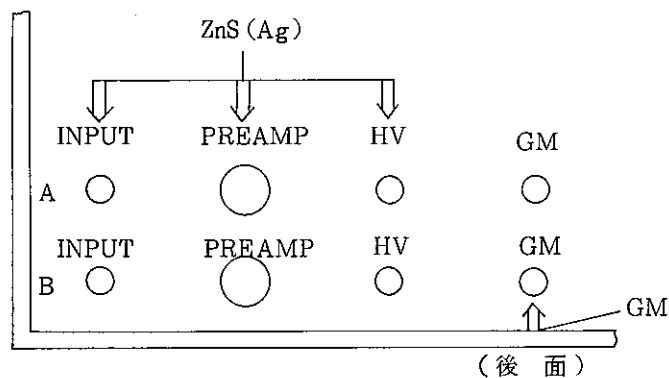


- (イ) 入力選択：GMおよびSCINT PROP
- (ロ) 計数表示：6桁数字表示（最大999999カウント）
- (ハ) 計数時間プリセット範囲：0.1 SEC ～ 999.9 min 4桁数字表示

図1 α ・ β 線放射能測定装置のブロック・ダイアグラム

(1) 測定準備

- (a) プローブからのケーブルが計測部に正しく接続されていることを確認する。



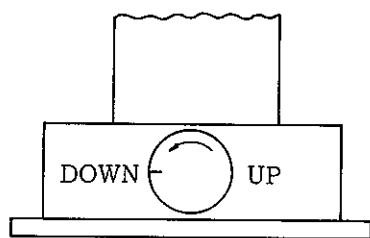
- (b) **HV 調節ダイヤル** が 0, **入力選択スイッチ** が TEST, **HV POWER** スイッチが OFF となっていることを確認する。
- (c) **POWER スイッチ** を ON にする。
- (d) 計測部 A の **入力選択スイッチ** を SCINT PROP に合わせる。
計測部 B の **入力選択スイッチ** を GM に合わせる。
- (e) **HV POWER スイッチ** を ON とし、事前に求めておいた印加電圧を HV メータの目盛りを見ながら **HV 調節ダイヤル** により設定する。
(例) GM = 1200 V, ZnS (Ag) = 900 V
- (f) プリセットを時間で行なう場合は, **OPERATE** を PT に合わせる。またプリセットをカウント数で行なう場合は PC に合わせる。PTC に合わせると、時間またはカウント数のどちらかがプリセットに達した場合、計数が stop する。
- (g) **CONTROL** は通常 MAN に合わせる。
- (h) 時間でプリセットした場合, **プリセット・タイム** を決める。
プリセット・タイムは, XXX. X と設定し, 単位は, **SEC** または **MIN** をスイッチで選択する。
- (i) カウント数でプリセットした場合 **プリセット・カウント** を設定する。
プリセットは, 1 K, 2 K, 4 K, 10 K, 20 K, 40 K, 100K, 200K, 400K および 800K カウントが選択できる。

(2) 試料測定

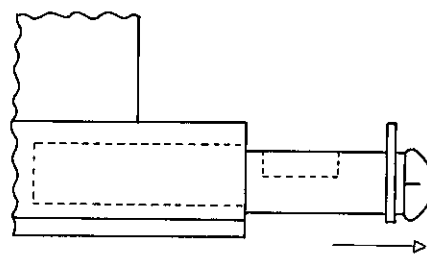
- (a) α 放射能の測定

α 線用 ZnS (Ag) シンチレーション検出器により測定する。

- (i) 測定台の **UP-DOWN 切換え** を DOWN の位置にして、試料入れを引き出す。

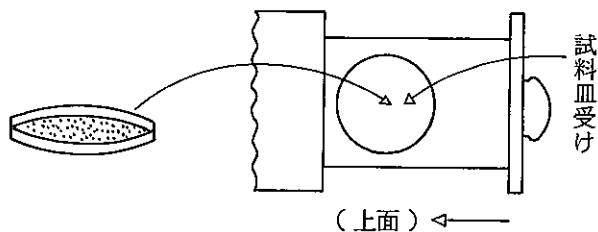


(前面)

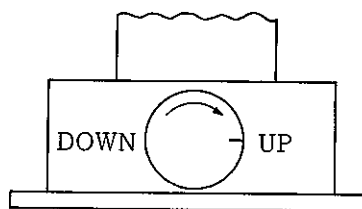


(側面)

- (ii) 試料皿受けに測定試料皿に入れた試料を挿入し、試料入れを元にもどす。**UP-DOWN** を UP とする。



(上面)



(前面)

- (iii) **RESET COUNT** ボタンを押すと計数開始する。

測定は、プリセットに応じて行なわれる。

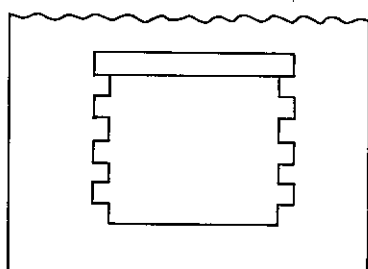
途中で計数を中止したい場合は、**STOP ボタン** を押す。

- (iv) 試料の取出しは、(i)の方法で行なう。

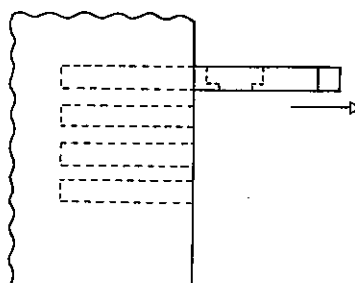
(b) $\beta(\gamma)$ 放射能の測定

$\beta(\gamma)$ 線用 GM 検出器により測定する。

- (i) 測定台から試料皿受けを引き出す。

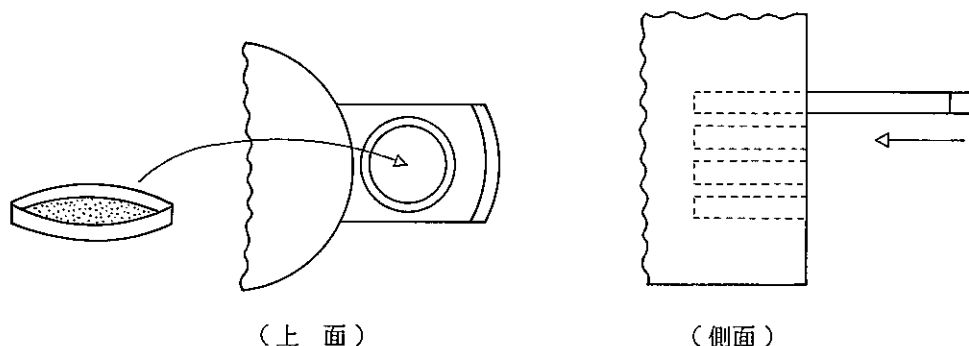


(前面)



(側面)

- (ii) 試料皿の大きさに合わせた試料皿受けを選択し、試料皿を挿入し元にもどす。
試料入れの段数は4段あり、通常最上段を使用する。



- (iii) **RESET COUNT ボタン** を押すと計数開始する。測定は、プリセットに応じて行なわれる。途中で計数を中止したい場合は **STOP ボタン** を押す。
- (iv) 試料の取出しは、(i)の方法で行なう。

(3) 測定終了

測定終了後は、測定台に B.G 試料皿を入れ、**OPERATE** を FREE にして **RESET COUNT ボタン** を押す。

通常は、このままでよいが、POWER を落とす場合は、**HV POWER** を OFF とした後、**POWER スイッチ** を OFF とする。

4. 点 検

(1) 日常点検

(a) バックグラウンド測定	1 回/日
(b) 計数効率測定	1 回/日
(c) プラト特性 (表 1)	1 回/月

(2) 定期点検・校正

原則として 1 回/6 カ月の頻度で、検出器および前置増幅器の精度、プラト特性試験等を行なう。点検・校正は放射線管理第 1 課が行なう。

(3) その他点検・修理

検出部破損、HV 異常等の故障については、その都度、修理・校正依頼書により放射線管理第 1 課に依頼し点検・修理する。

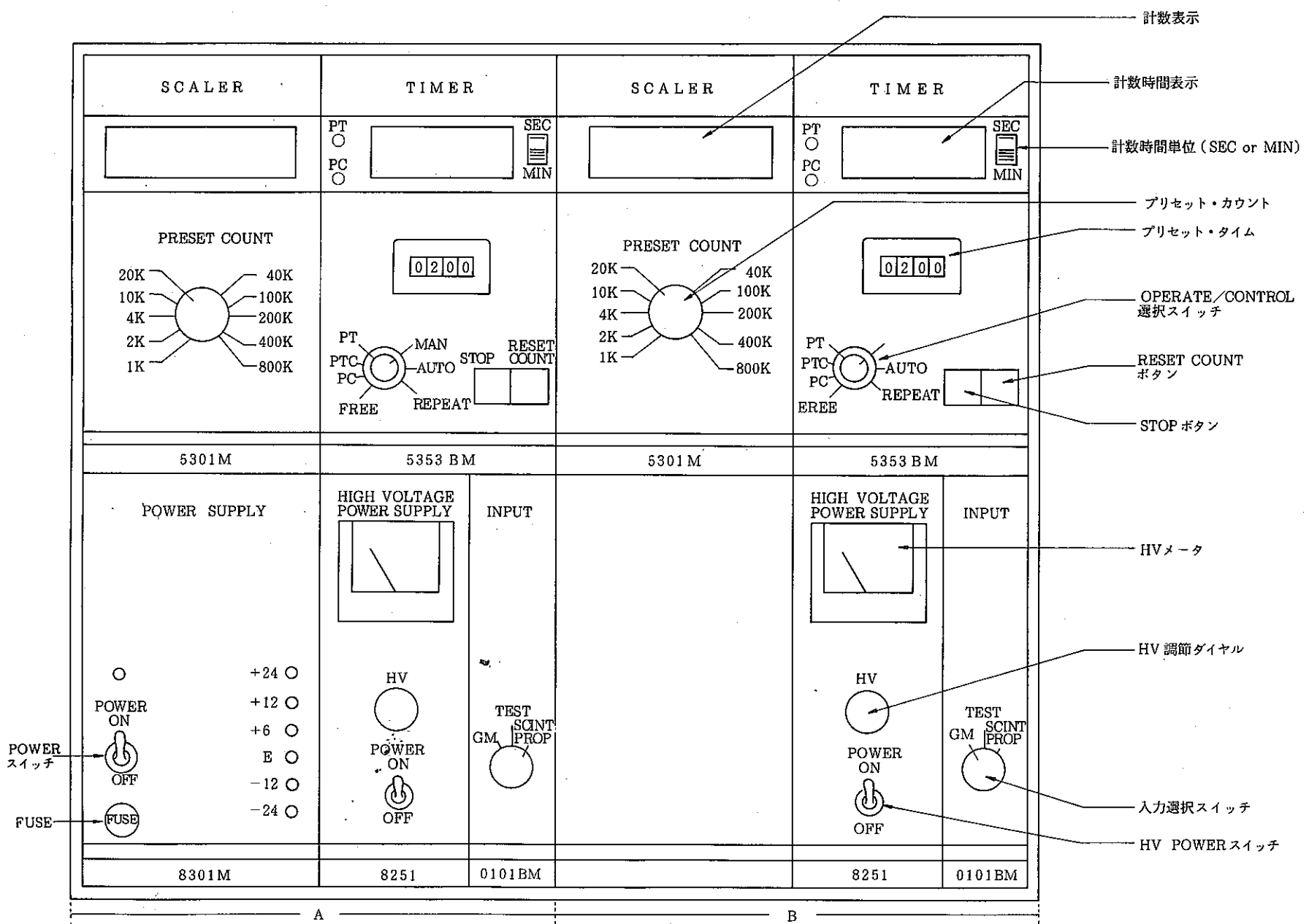


表2 $\alpha \cdot \beta$ 線放射能測定装置点検記録

点検日： 年 月 日

課 長	係 長	担当者

PNCT N852-84-06
PNCT 852-79-10 (Rev.)

動力炉・核燃料開発事業団東海事業所
標準分析作業法

40・271・58・DUAL・01 (1984)

測定器 NO:

cpm ;

A large grid of graph paper. It consists of a 10x10 grid of larger squares. Each of these larger squares contains a 10x10 grid of smaller squares, creating a total of 100 small squares per large square.

HV

[illegible]

プラト－長： V プラト－傾斜： %/V
 使用電圧：
 標準線源：

	計 数 値 / 分	B・G計数值/分	正味計数率 cpm	計 数 効 率 %
U	/	/		
Pu	/	cpm		

備考

測定器 NO:

cpm,

A large grid of 100 small squares, each containing a 10x10 dot pattern, forming a 10x10 grid of dots.

HV

[illegible]

プラトー長: V プラトー傾斜: %/V
 使用電圧:
 標準線源:

	計 数 値 / 分	B・G 計数值/分	正味計数率 cpm	計 数 効 率 %
U	/	/ cpm		

備考

α 線サンプルチェンジャー放射能測定装置

1. 適用範囲

このマニュアルは、排水等のグロス α 放射能を測定するために用いる α 線サンプルチェンジャー放射能測定装置の取扱方法について適用する。

2. 機器構成および仕様

(a) 計測部構成

ZnS 検出器 : Aloka ZD-451 F

測定放射能 : α 線

寸 法 : 76 ϕ × 332 mm

重 量 : 約 3 kg

(b) 自動試料交換装置

試料積載数 : 22 個

制 御 方 式 : 自動 (AUTO)

サイクル設定 : 1 ~ 9 回設定

自 動 停 止 : 全試料測定終了後自動停止

外形寸法 : 約(巾) 405 mm × (高) 800 mm × (奥行) 485 mm

重 量 : 約 70 kg

(c) 図 1 に α 線サンプルチェンジャー放射能測定装置のブロックダイヤグラムを示す。

3. 操作方法

(1) 測定準備

- (a) 各モジュールの配線がブロックダイアグラムの様に正しく接続されている事を確認する。
- (b) HV 調節ダイヤルが 0, HV POWER スイッチが OFF となっていることを確認する。
- (c) ビン電源, プリンター電源, チェンジャー電源スイッチを ON にする。
- (d) リニアアンプ, タイミングアンプを表-1 の様に設定する。
- (e) HV POWER スイッチを ON とし, 事前に求めておいた印加電圧を HV メータの目盛を見ながら HV 調節ダイヤルにより設定する。

表-1

リニアアンプ		タイミングアンプ	
名 称	設 定	名 称	設 定
GAIN	8	LOWER LEVEL	1.0
SHAPING	0.8	UPPER LEVEL	10.0
INPUT	NEG	DELAY	1.0
OUTPUT	UNIP	INPUT	UNIP

(2) 試料測定

- (a) 試料ホルダーに試料を入れ試料投入口に積み重ねて行く。
- (b) 測定サイクル回数及び試料数を任意に設定する。
- (c) スケーラアンドタイマーモジュールで時間及びカウント数を設定する。
時間及びカウント数は $m \times 10^n$ と設定し, 単位は SEC または MIN をスイッチで選択する。
- (d) 各機器の制御器類が確実に所定の位置に設定されていることを確認した後サンプルチェンジャーのスイッチを AUTO にし, START ボタンを押して測定を開始させる。
- (e) 測定が終了すると, プリンターへ計数値, 測定時間, 試料番号をプリントする。
- (f) サイクルで指定した回数を終了すると試料投入口に積み重ねた状態で停止し測定完了する。

6. 点 検

(1) 日常点検

- (a) バックグラウンド測定 1 回/日
- (b) 計数効率測定 1 回/日

(2) 定期点検・校正

- (a) 月 1 回の点検としてプラトー特性・計数効率等を測定する (表 2)
- (b) 原則として 1 回/6 ヶ月の頻度で, 検出器および前置増幅器の精度, プラトー特性試験等

を行なう。点検・校正は放射線管理第1課が行なう。

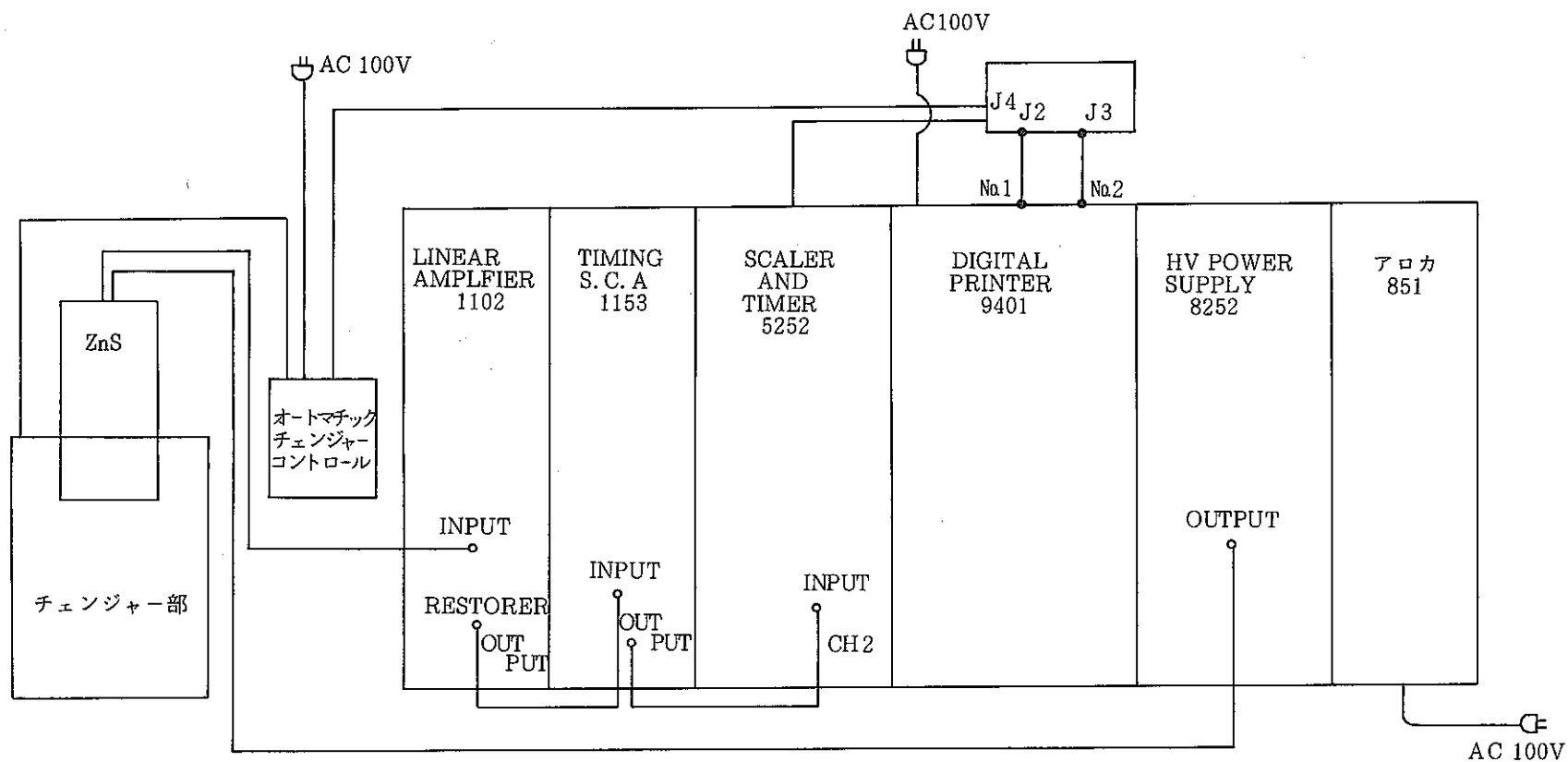


図1 α線サンプルチェンジャー放射能測定装置ブロックダイヤグラム

β 線サンプルチェンジャー放射能測定装置

1. 適用範囲

このマニュアルは、排水等のグロス β 放射能を測定するために用いる β 線サンプルチェンジャー放射能測定装置の取扱い方法について適用する。

2. 機器構成および仕様

(a) 計測部構成

GM管検出器 : Aloka GP-14V

測定放射線 : $\beta(r)$ 線

G M 管 : 端窓型, 50 mm ϕ

外形寸法 : 76 ϕ $\times$ 230 mm

(b) 自動試料交換装置

遮 蔽 : 鉛 30 mm 厚

試料積載数 : 15 個

制御方式 : 手動 (MAN) - 自動 (AUTO)

サイクル設定 : 1, 2, 3, 4, 5 回および ∞ (無限) の6段切換

空送り機構 : 試料有無の検出 (サンプル積載していない箇所は飛ばし, 積載してあるサンプルのみ自動的に測定)

自動停止 : 全測定終了後自動停止

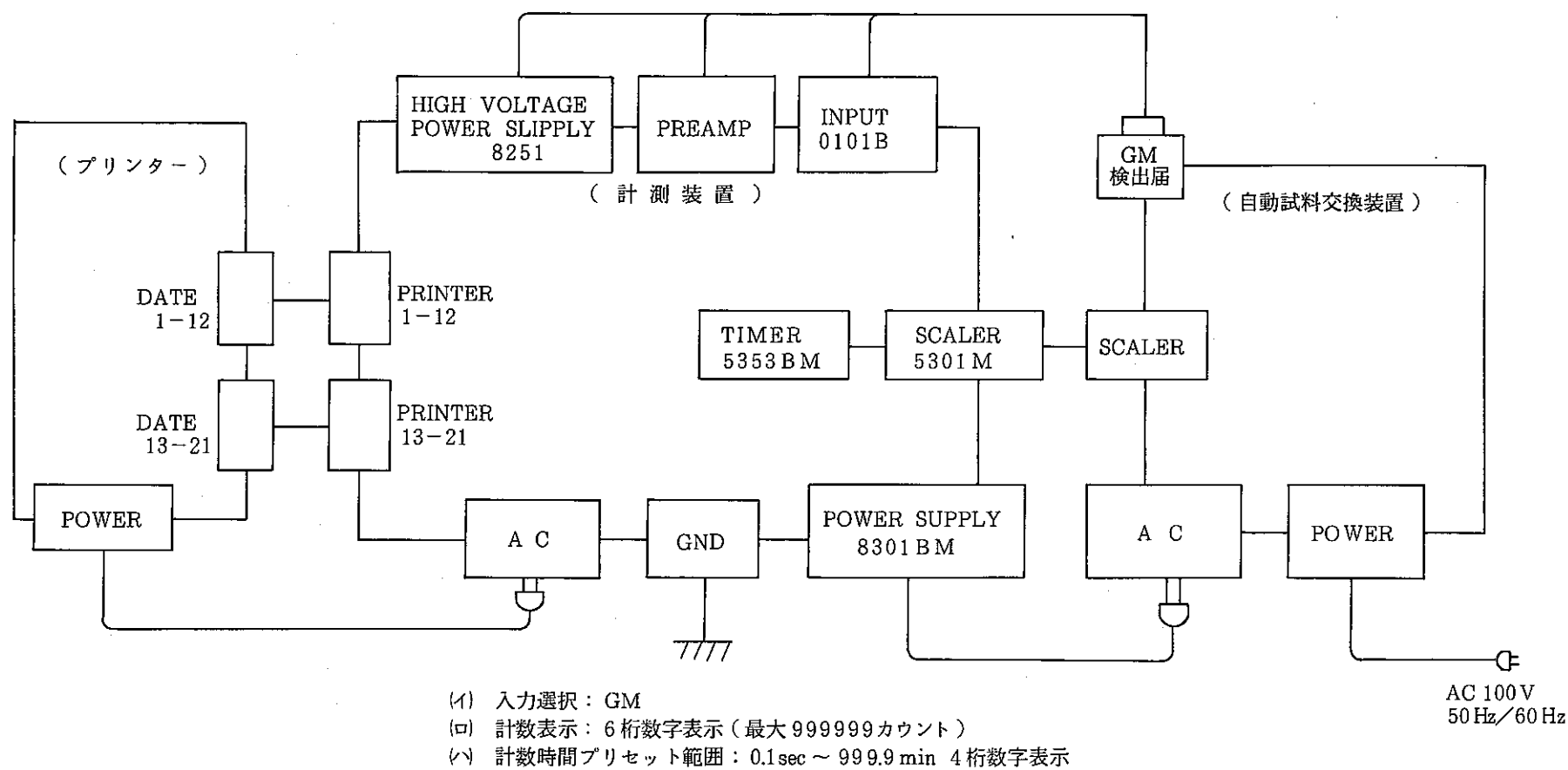
警 報 : 自動停止後約 30 秒間断続アラーム音発振

外形寸法 : 約 (巾) 610 mm $\times$ (高) 390 mm $\times$ (奥行) 440 mm

重 量 : 約 66 kg

(c) 計測部

図1に β 線サンプルチェンジャー放射能測定装置のブロックダイアグラムを示す。

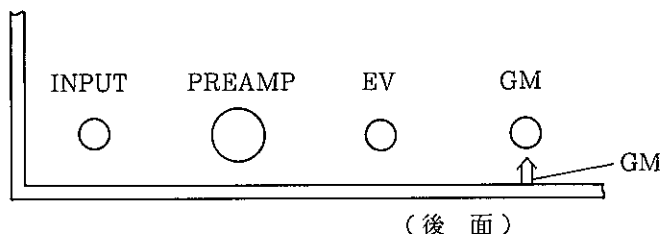


3. 操作方法

図 2 に GM 管放射能測定装置計測部の正面図を示し、以下の説明はこの図をもとに行なう。

(1) 測定準備

- (a) プロープからのケーブルが計測部に正しく接続されていることを確認する。



- (b) **HV 調節ダイヤル** が 0, **入力選択スイッチ** が TEST, **HV POWER** スイッチが OFF となっていることを確認する。
- (c) **POWER スイッチ** を ON にする。
- (d) 計測部の **入力選択スイッチ** を GM に合わせる。
- (e) **HV POWER** スイッチを ON とし、事前に求めておいた印加電圧を HV メータの目盛りを見ながら **HV 調節ダイヤル** により設定する。
- (f) プリセットを時間で行なう場合は, **OPERATE** を PT に合わせる。またプリセットをカウント数で行なう場合は PC に合わせる。PTC に合わせると、時間またはカウント数のどちらかがプリセットに達した場合、計数が stop する。
- (g) **CONTROL** は通常 AUTO に合わせる。
- (h) 時間でプリセットした場合 **プリセット・タイム** を決める。
プリセット・タイムは、×××, ×と設定し、単位は、SEC または MIN をスイッチで選択する。
- (i) カウント数でプリセットした場合, **プリセット・カウント** を設定する。
プリセットは、1 K, 2 K, 4 K, 10K, 20K, 40 K, 100 K, 200 K, 400 K, および 800 K カウントが選択できる。

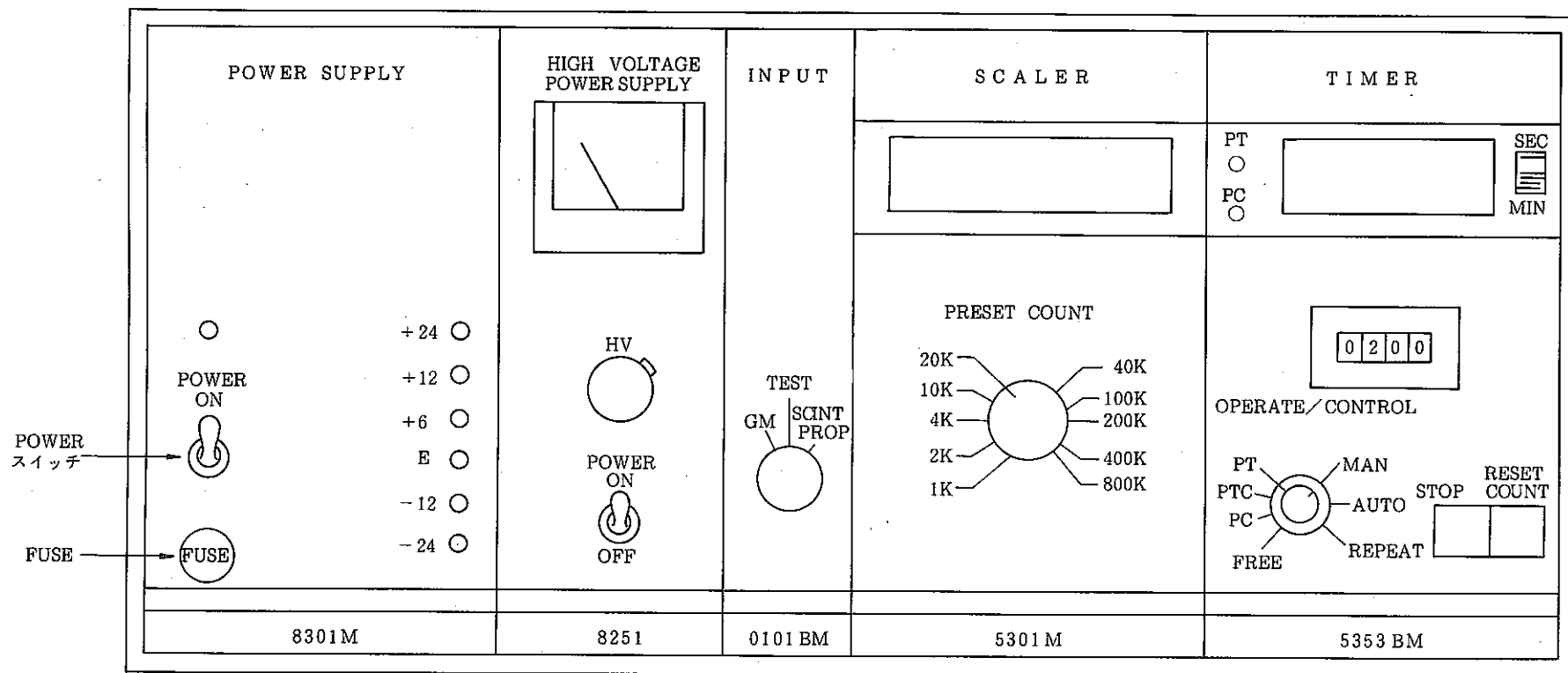


図2 GM管放射能測定装置計測部正面図

(2) 電源投入及び操作方法

- (a) 測定装置、記録装置、サンプルチェンジャー電源を図-1のブロックダイアグラムの様に接続し電源をONにする。
- (b) 測定装置を取扱方法を参照し設定する。
- (c) 試料ホルダーに試料を入れターンテーブルに置く。
- (d) 交換部をAUTOにしたのち、サイクルを任意に設定する。
- (e) 各機器の制御器類が確実に所定の位置に設定されていることを確認した後、自動試料交換装置のSTARTボタンを押し、測定を開始させる。

(3) 自動動作説明

制御器その他の設定

制御方式切換器 : AUTO

サイクル設定器 : 任意(例1)

試料積載 : No.1~No.15

要測定試料 : No.1~No.15

- (a) STARTボタンを押す。アームはターンテーブル上から測定台へ移動を始め赤灯が点灯する。
- (b) アームが移動し試料が測定台内に挿入されると赤灯は消灯し、緑灯が点灯してスケーラは計数を開始する。
- (c) 測定がPT, PC, STOPの信号にてスケーラの計数が停止する。緑灯は消灯し赤灯が点灯してアームは測定台からターンテーブルへと移動を開始し、プリンターへ計数値、測定時間、試料番号をプリントする。スケーラ計数表示がRESETされる。
- (d) 試料がターンテーブル上の元の位置に戻りターンテーブルは時計方向に回転を始める。同様に順次試料を交換し測定して行く。
- (e) サイクルで指定した回数を測定終了すると停止したのち、しゃ断回路が作動し約30秒後にサンプルチェンジャーがしゃ断される。

(注) 電源がしゃ断される前、動作停止ボタン(STOP)を押すとアラーム音を停止し、電源しゃ断は行なわれない。

(4) 手動動作説明

制御器その他の設定

制御方式切換器 : MAN

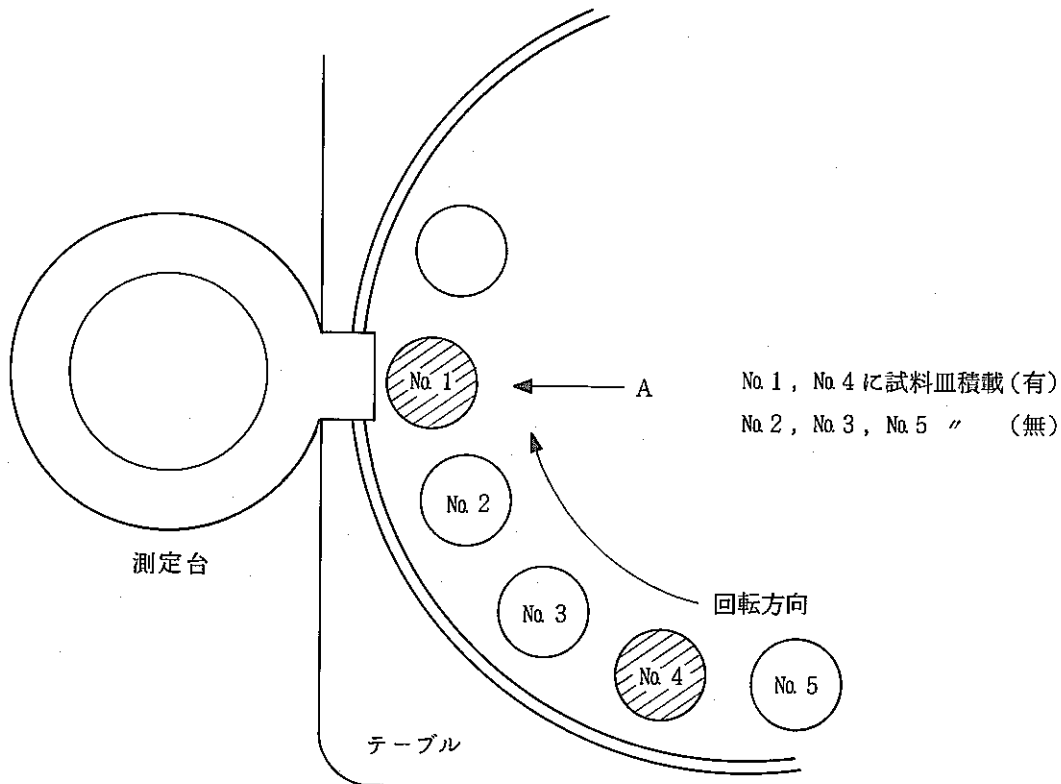
サイクル設定器 : 任意

要測定試料 : No.1~No.5とする。

スケーラの設定は自動測定と同様

- (a) ホルダーに試料を入れチェンジャー部へのせSTARTボタンを押す。

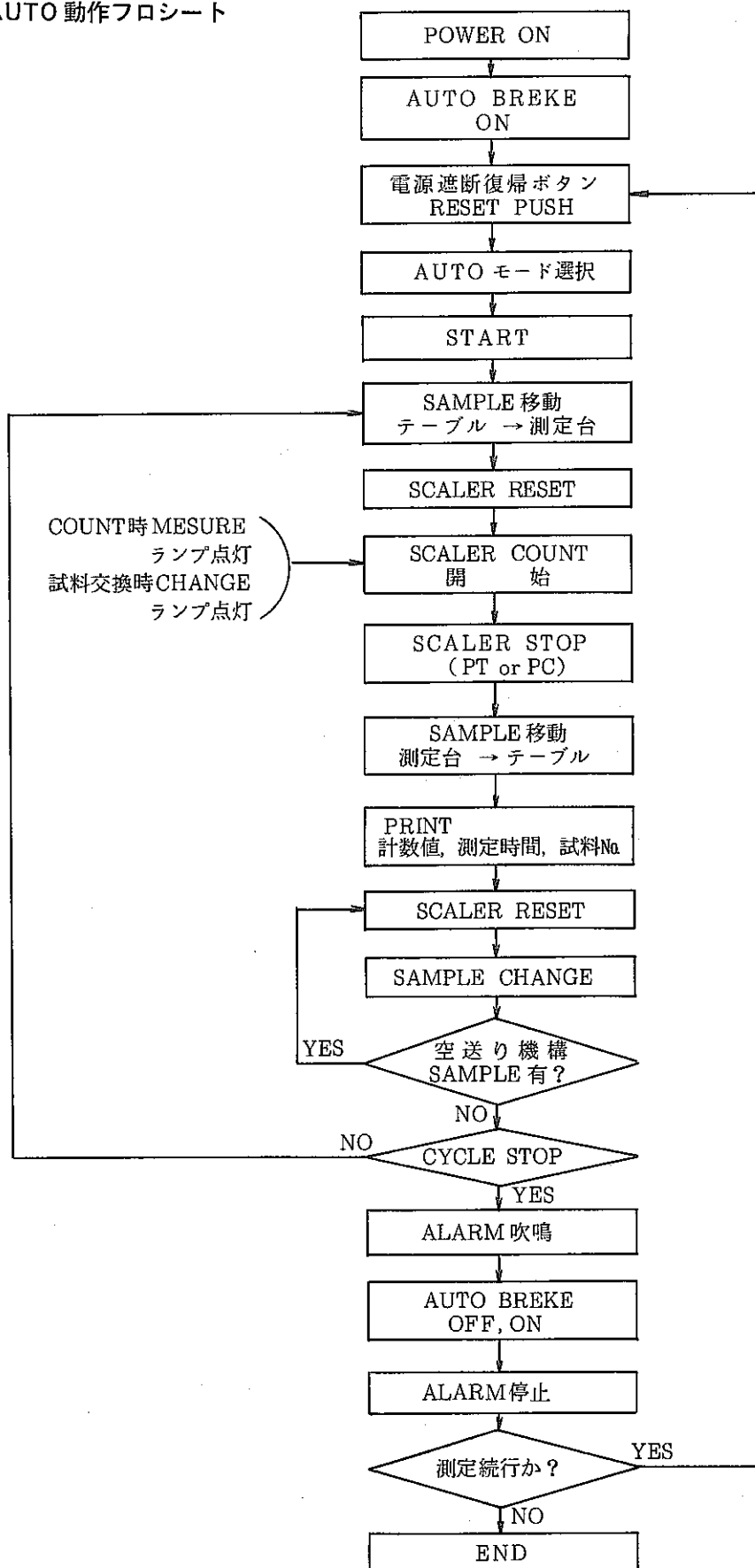
- (b) 試料はアームにより測定台へ挿入され赤灯は消灯し緑灯が点灯したのち測定を開始する。
- (c) PT, PC, STOP にて測定が終了するとアームは試料を測定台よりターンテーブルへ引き出す。
- (d) 測定終了後プリンターにより計数値, 測定時間, 試料番号を打ち出す。
その後計数表示が RESET される。
- (e) 試料がターンテーブルに戻り停止する。ターテーブルは時計方向に回転を始めアラーム音を発し, 次の試料がアームの下に移動し回転停止する。アラーム音を解除する為 STOP を押す。
- (f) 次の試料の測定を行う場合には再度スタートボタンを押して以後上記操作の繰り返しを行う。
- (5) 空送り機構動作の説明



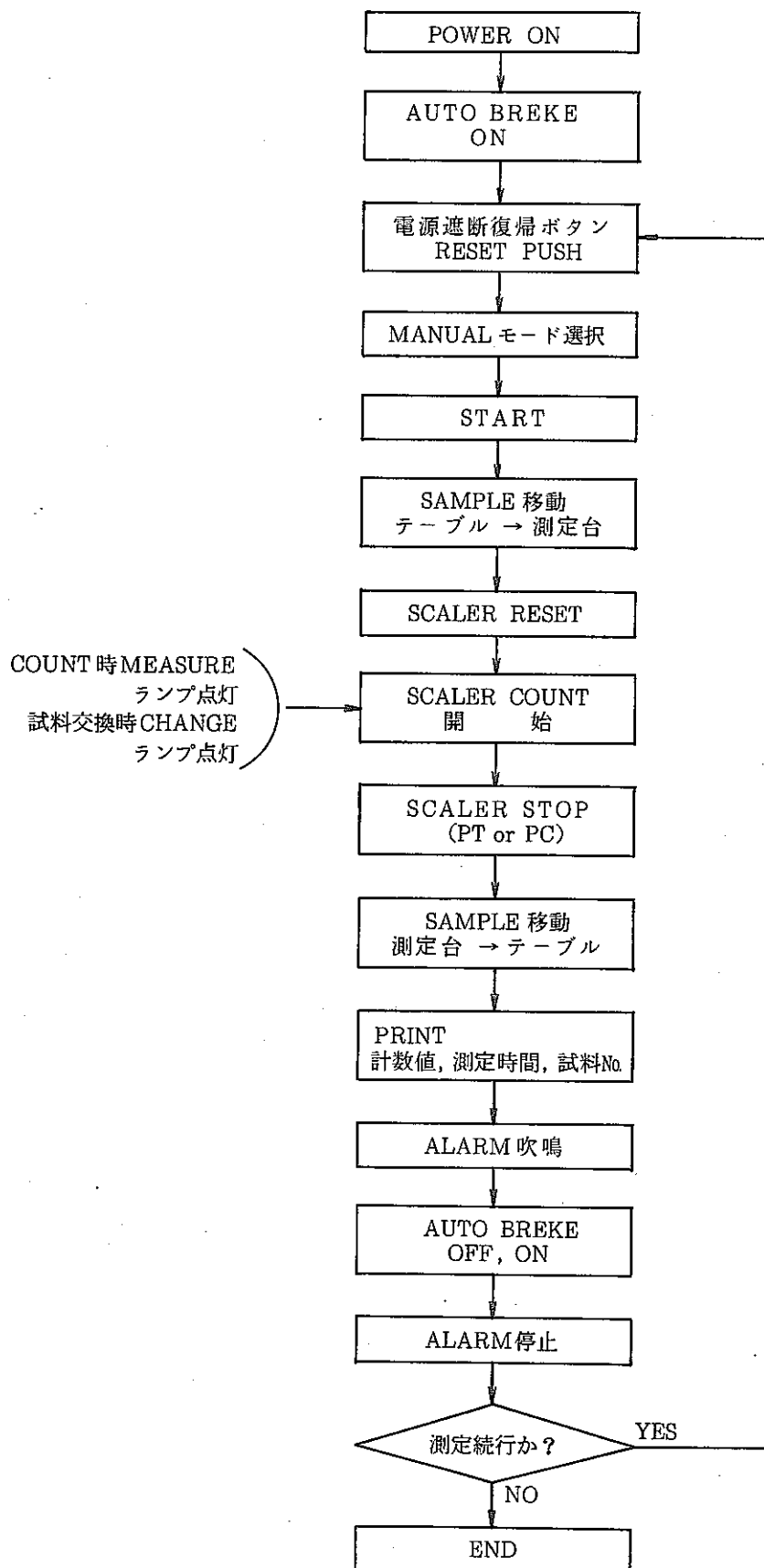
上図状態にて動作説明を行う。

START ボタンを押すと No. 1 試料皿は測定台へ送り込まれ計数を開始し, 測定終了にて No. 1 試料はターテーブル上へ戻されターテーブルは回転を始め試料交換を行う。No. 2, No. 3 には試料皿が積載されてない為 No. 4 積載皿が A 点に達するまで回転をつづける。試料皿が積載されない箇所は飛ばして測定する。

4. AUTO 動作フロシート



5. MANUAL 動作フロシート



6. 点 検

(1) 日常点検

(a) バックグラウンド測定 1 回／日

(b) 計数効率測定 1 回／日

(2) 定期点検・校正

(a) 月 1 回の点検としてプラトー特性・計数効率等を測定する (表 1)

(b) 原則として 1 回／6 ヶ月の頻度で、検出器および前置増幅器の精度、プラトー特性試験等を行なう。点検・校正は放射線管理第 1 課が行なう。

α 線スペクトル自動解析装置

1. 要 旨

本法は α 線放出核種を1インチステンレス板に電着した試料を表面障壁型Si半導体検出器で検出定量する α 線スペクトル自動解析装置の取扱法である。

2. 適用範囲および精度

本法は迅速電着法による電着試料の全 α 放射能測定、および標準分析作業法によるウラン・プルトニウム分析試料の測定に適用する。検出限界値を下記に示す。この場合の信頼度は、99.73%の精度である。

項 目	検出限界値 $\mu\text{Ci}/\text{cm}^2$	測定時間
全 α 放射能	1×10^{-8}	1.5 時間
プルトニウム	1×10^{-9}	15 時間
ウ ラ ン	4×10^{-8}	15 時間

3. 装置の仕様

構成図及び配線図を図1、2に示す。設定条件を表1に示す。

(1) Alpha Spectrometer

ORTEC 社 576

半導体検出器2個付 Silicon Surface Barrier Detector (SSD)

ORTEC 社 BR-25-450-100, BA-21-450-100

有効面積 450 mm^2 , 分解能 FWHM 21 keV 以下。

真空チェンバ・プリランプ

(2) Mixer / Router

CANBERRA 社 8222

4入力, 0~10 V立上り $0.25 \mu\text{sec}$, ライブタイム補正

(3) Analog - Digital - Converter (ADC)

CANBERRA 社 8075

100 MHz 8192 ch, 積分非直線性 $\pm 0.025\%$ 以下, 微分非直線性 $\pm 1\%$ 以下

ゲイン $\pm 0.01\%/^{\circ}\text{C}$ 以下, ドリフト $\pm 0.01\%/^{\circ}\text{C}$ 以下, 安定度 $\pm 0.009\% \text{ F} \cdot \text{S}/^{\circ}\text{C}$

(4) Multichannel Analyzer (MCA)

CANBERRA 社 SERIES 85 8505RM

メモリー 8kメモリー-MOS 2^{20} -1カウント/sec, CRT 12 インチ

インターフェイス 8571 (CPU), 8552A (プロッター)

(5) コンピューターの構成

(イ) Base-CPU

digital 社 PDP 11/03-L

容量 32 kb

(ロ) Dual・Floppy・Disk

digital 社 RX 02

512 kb/ディスクット, アクセス時間 平均 263 msec, 最大転送速度 62 kb/sec

(ハ) Cartridge Disk

digital 社 RL 01-A

容量 5.2 Mb, アクセス時間 68 msec, 最大転送速度 512 b/sec

(ニ) Printer

digital 社 decwriter II

印字速度 30 キャラクター/sec

(6) 真空ポンプ

日立工機社 160 VP-D

使用可能範囲 $1 \sim 10^{-4}$ Torr, 使用油 MR-100(0.9 ℓ)

4. 安 全

- 1) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し, 慎重に行うこと。
- 2) 電源電圧のコード接続には充分注意する。
- 3) 真空ポンプの運転には, フィルターと油を点検し異常音の有無を確認すること。

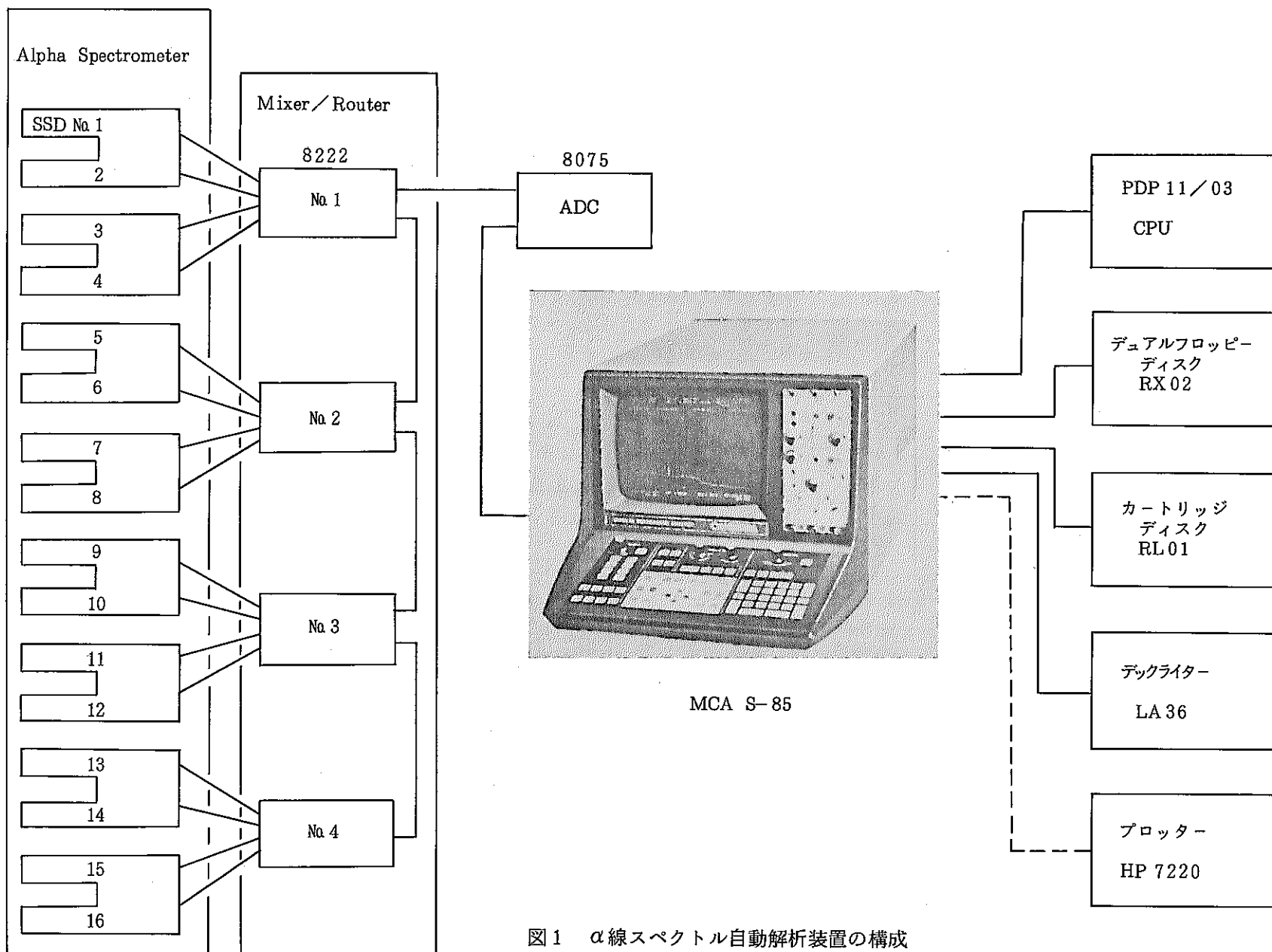


図1 α 線スペクトル自動解析装置の構成

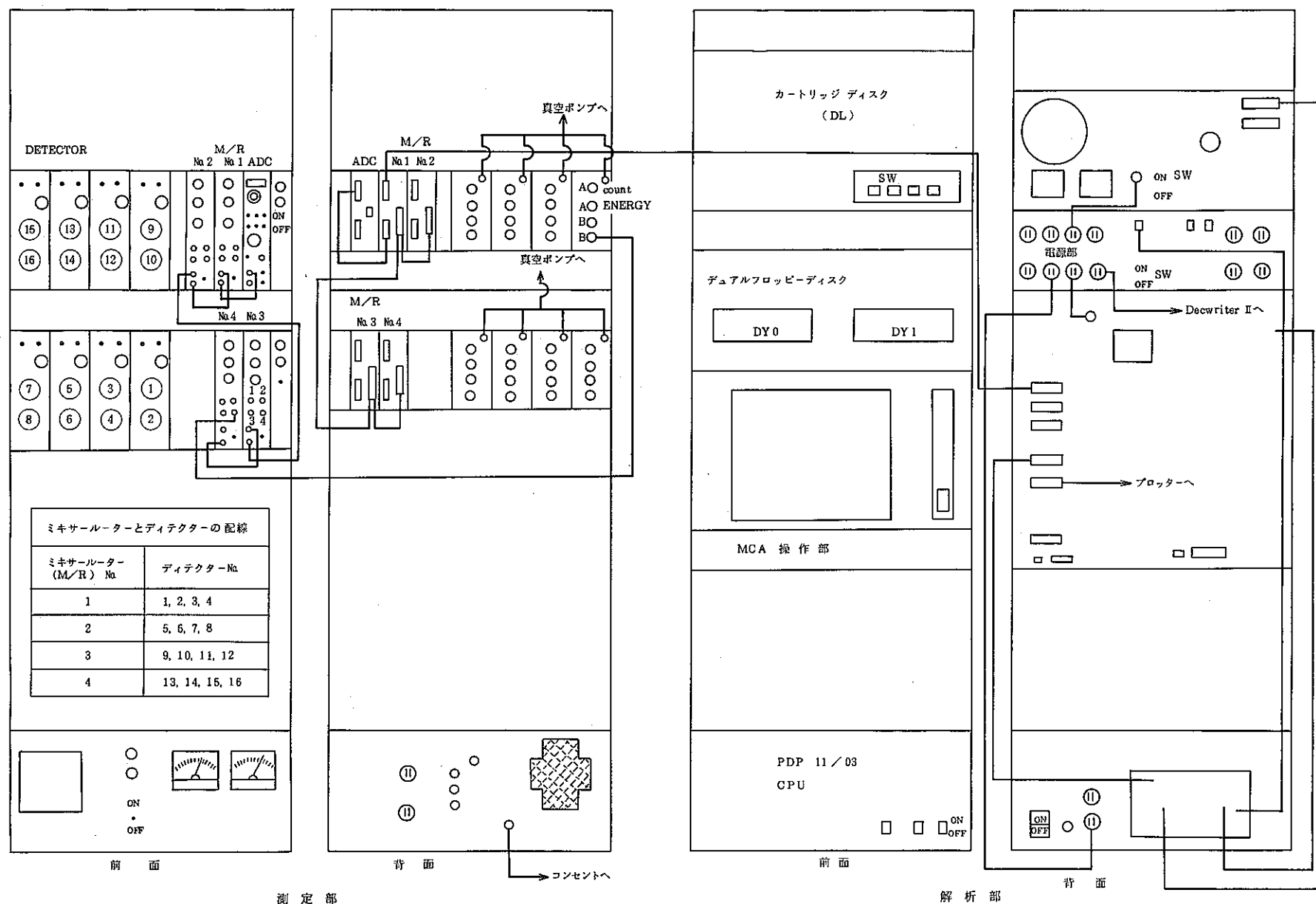


図2 α 線自動解析装置配線図

表1 主な設定条件

DETECTOR 4 MeV ~ 6 MeV

Mixer / Router

No	Module Address	MCA Memory Size	Inputs
1	1	4 k	16
2	2	4 k	16
3	3	4 k	16
4	4	4 k	16

ADC

GAIN	256
RANGE	4 k
LLD	0.36

5. 操 作

5.1 コンピュータの作動方法

操 作	備 考
1) コンピュータ PDP 11/03 の電源スイッチを ON にする。 2) コンピュータ PDP 11/03 の HALT-RUN スイッチを RUN 側に上げる。 3) カートリッジディスク (DL) の LOAD スイッチを押す。 4) DEC ライターの PRINTER スイッチを ON にする。 5) コンピュータ PDP 11/03 の RESTART スイッチを上上げる。 6) DEC ライターに下記がプリントアウトされ, START ? の後に <u>DL</u> とタイプし <u>RETURN</u> を押す。 28 START ? <u>DL</u>) 7) DEC ライターに下記がプリントアウトされ, 年月日と時刻と入れる。 RT・11FB(S) V04 00E ・SET TT QUIET Please enter Today's date ; <u>1-APR-84</u>) Current time ; <u>9:00</u>) 8) ・(ポイント) の後に <u>RCLASS</u> とタイプし <u>RETURN</u> を押す。下記がプリントアウトされα線スペクトル自動解析用プログラムが使用可能になる。 ・<u>RCLASS</u>) CLASS V04.24-RT 16-NOV-77	3) しばらくして READY のランプが点灯すれば DL が使用可能になる。 7) date は日-月-年と入れ, 年は西暦, 月は英文字 3 字で入れる。

5.2 フロッピーディスクのフォーマットとイニシアライズ

操 作	備 考
1) 新しいフロッピーディスクを用意する。 2) ディスクをフロッピーディスクの DY0 または DY1 の中に入れる。 3) DEC ライターの CTRL を押したまま C を押す。 ・(ポイント) がプリントアウトされ、・の後に <u>R_LFORMAT</u> とタイプし RETURN を押す。 <u>C</u> ・ <u>R_LFORMAT</u>) 4) * (アスタリスク) がプリントされ、後に <u>DY 1</u> : とタイプし RETURN を押す。下記がプリントされたら <u>Y</u> とタイプ RETURN を押す。これでフロッピーディスクがフォーマットされる。 * <u>DY 1</u> :) DY 1 : /FORMAT - Are you sure ? <u>Y</u>) ?FORMAT - I - Formatting complete 5) フロッピーディスクにイニシアライズを行う。 DEC ライターの CTRL を押したまま C を押す。 ・(ポイント) がプリントされ、・の後に <u>INIT_LDY 1</u> : とタイプし RETURN キーを押す。下記がプリントされたら <u>Y</u> とタイプし RETURN を押す。 <u>C</u> ・ <u>INIT_LDY 1</u> :) DY 1 : /Initialize : Are you sure ? <u>Y</u>) 6) ・がプリントされた後に <u>DIR_LDY 1</u> : とタイプし RETURN を押す。 ・ <u>DIR_LDY 1</u> :) 1-APR-84 0 Files, 0 Blocks 974 Free blocks 7) ・がプリントされ後に <u>R_LCLASS</u> とタイプし RETURN を押す。 ・ <u>R_LCLASS</u>) CLASSLV 04.24-RT	1) 目で見えてディスクの傷の有無を調べる。 2) ディスク名称は左側が DY0 で右側が DY1 4) 左側のディスクなら DY0 : と打つ 5) ディスクの File と Block はクリアされる。 6) ディスクの File と Block を確認する。

操 作	備 考
16-NOV-77 8) *(アスタリスク) がプリントされ、後に <u>RUNLM</u> <u>AKAFL</u> とタイプし <u>RETURN</u> を押す。以下、下線 部を入力する。 *<u>RUNLMAKAFL</u>) ROUTINE TO SETUP ALPHA DATA FILE NAMES ① USE DEFAULT FILE DEVICE DLO ? <u>N</u>) ② TYPE DESIRED DEVICE NAME: <u>DY0</u>) ③ USE DEFAULT FILE NAME ASPEC ? <u>N</u>) ④ TYPE FILE NAME: <u>S6</u>) ⑤ CREATE A NEW DATA FILE ? <u>Y</u>) 9) *がプリントされるとイニシャライズ完了である。	8) *がプリントされると RUN プログラム名でプログラムが実 行される。MAKAFL はデー タファイルの指定及び作成である。 ① DLO はカートリッジディス クのデバイスである。 ② 使用するフロッピーデス クの名称を入れる。(DY0 また は DY1) ③ ファイルに名称をつける場 合 <u>N</u> を打つ。 ④ 名前は英字で始まる 6 文字 以内を入れる。 ⑤ 新しいディスクットのイニ シャライズを行なうときは <u>Y</u> と入力する。その後データフ ァイルの指定を行うときは <u>N</u> と入力する。

5.3 MCA の操作

5.3.1 メモリーと CRT 表示

操 作	備 考
1) Power スイッチを ON にする。 2) Graticule・Intensity ボリュームで画面の明るさを 調整する。 3) <u>FUNCTION</u> ロータリースイッチを STATUS の 位置にし <u>SELECT</u> を押す。画面の *(アスタリス ク) が点滅している箇所を変更できる。CRT 表示の変 更はメモリー No で行なう。	1) 通常は常に ON にしてある。 3) *CRT = (01-16) [4K] of [16K] TIME = 09:42 DATE = 1 APR 84 ACQ DEVICES # 1 PHA +

操 作	備 考																				
4) メモリーは 256 ch (0.2k) を 1つの検出器に割り合て、1つの単位とする。メモリーと検出器No.の関係は検出器No. 1～16に対してメモリー 1～16をとる。例を備考に示す。 5) CRT 表示の変更をするときは、メモリーNo.を入力し STORE を押す。 6) 時刻の変更は NO を押し*の点滅を TIME の位置に移動し行なう。 7) NO を押し*を DATE の位置に移動し日付の変更を行う。 8) YES を押す。	I/O DEVICES #1 TTY#2 TML #9 GRA X = OK ? 4) <table><tr><th>検出器No</th><th>メモリー</th><th colspan="3">CRT 表示</th></tr><tr><td>1</td><td>1</td><td>1-1</td><td rowspan="2">1-2</td><td rowspan="4">1-4</td></tr><tr><td>2</td><td>2</td><td>2-2</td></tr><tr><td>3</td><td>3</td><td>3-3</td><td rowspan="2">3-4</td></tr><tr><td>4</td><td>4</td><td>4-4</td></tr></table> 5) 例：検出器No. 1 (メモリー 1) *CRT = (01-01) [0.2K] of [16K] 6) 例 9時30分の場合 9-30 STORE 7) 例 1984年4月1日の場合 1-4-84 STORE 年は西暦で日-月-年の順に入力 8) メモリー、日時の設定が終了する。	検出器No	メモリー	CRT 表示			1	1	1-1	1-2	1-4	2	2	2-2	3	3	3-3	3-4	4	4	4-4
検出器No	メモリー	CRT 表示																			
1	1	1-1	1-2	1-4																	
2	2	2-2																			
3	3	3-3	3-4																		
4	4	4-4																			

5.3.2 測定時間の設定

操 作	備 考
1) FUNCTION ロータリースイッチを PRESET の位置にして SELECT を押す。 2) NO を押し点滅している*を LIVE の位置に移動する。測定時間を打ち STORE を押す。 3) YES を 2 回押す。	1) *ADC #1 LIVE TIME = 60000 SEC NO COMP PRESET X = OK ? 2) 例 60000秒の場合 6 0 0 0 0 STORE REMOTE がかかっていると測定時間の変更はできない。 REMOTE の解除は 5-3-3 を参照。

5.3.3 MEMORYの設定

操 作	備 考
1) FUNCTION ロータリースイッチをADCの位置にし SELECT を押す。	1) *ADC #1 1 INPUT MODE = PHA+ MEMORY = B (01-16) [4K] GAIN = 4K OFFSET = 0 OK ?
2) NO を押すと*の点滅はMODEの位置に移る。MODEはUNAS, PHA+, PHA-, LISTがあり, YES を押すと現在のモードに*がつく。 NO を押し PHA+に*を移動させる。	2) ADC #1 1 INPUT MODE = UNAS *PHA+ PHA- LIST MEMORY = B (01-16) [4K] GAIN = 4K OFFSET = 0 OK ?
3) YES を押すと*はMEMORYの位置に移る。数字で使用するメモリーを打ち STORE を押す。	3) 例 メモリ-5から8を使用する 5 - 8 STORE
4) YES を押すと画面に REMOTE ? と表示される。 YES を押すとREMOTEになり NO を押すとREMOTEを解除できる。	4) REMOTEはMCAとCPUのオンライン表示であり, REMOTEが解除されているとMCAからのデータの転送・解析ができない。
5) YES か NO を押すとADC SELECTは終る。	

5.3.4 MCAのメモリーとコンピュータのREGIONの関係

MCAのメモリーは、 α 検出器ひとつについて0.2k (256ch) で割りあてられる。

ADCは4k (4096ch) のメモリー容量で設定し、16個 (0.2k $\times$ 16) の検出器が接続できる。MCAのメモリーナンバーは、検出器ナンバーに対応する。測定はMCAメモリー [1-16 (4k)] で行う。

解析を行う時は、MCAメモリー [1-16 (4k)] を4分割し1k (1024ch) で解析をする。検出器に対応したメモリーを [1-4], [5-8], [9-12], [13-16] を設定しCPU REGIONは、それぞれのメモリーで [4], [5], [6], [7] を使用する。

CPU REGIONとMCAメモリー設定値 (検出器No.) の関係を次に示す。

MCA メモリー ナンバー	検出器No.	GAIN	CPU
			REGION
1 - 4	1	0.2 ^k	4
	2	0.2 ^k	5
	3	0.2 ^k	6
	4	0.2 ^k	7
5 - 8	5	0.2 ^k	4
	6	0.2 ^k	5
	7	0.2 ^k	6
	8	0.2 ^k	7
9 - 12	9	0.2 ^k	4
	10	0.2 ^k	5
	11	0.2 ^k	6
	12	0.2 ^k	7
13 - 16	13	0.2 ^k	4
	14	0.2 ^k	5
	15	0.2 ^k	6
	16	0.2 ^k	7

5.4 測 定

5.4.1 測定共通

操 作	備 考
1) 試料をホルダーにセットする。 2) ホルダーを検出器にセットする。 3) 真空ポンプを動かし検出器を真空にする。 4) 検出器の電圧を入れる。 5) 真空にするためと電圧が安定するまでしばらく待つ。 6) MCAのADC#1のメモリーを1から16に設定する。 設定の方法は5.3.3参照	1) ホルダーの中央にくるように セットする。 3) 真空ポンプは測定中は常時運 転する。 6) ADC#1 1 INPUT MODE=PHA+ MEMORY=B(01-16)(4k) GAIN=4K OFFSET=0

操 作	備 考
7) COLLECT 押す。測定開始である。 8) 設定時間が経過すると自動的に測定終了である。設定時間前停止する場合は COLLECT を押すと止まる。 9) 電圧を OFF にする。 10) 真空ポンプは必ずリークした後停止させる。	7) REMOTE がかかっていた場合 COLLECT を押すと *ADC #1 START ? X = が表示され YES を押すと測定開始

5.4.2 標準線源による校正式の求め方

操 作	備 考
1) ^{239}Pu (5160 keV), ^{241}Am (5490 keV), ^{244}Cm (5810 keV) の Mix 線源を用意する。 2) 線源をホルダーにセットし検出器にセットする。 3) 真空ポンプを動かし検出器を真空にする。 4) 検出器の電圧を入れる。 5) 真空にするためと電圧が安定するまでしばらく待つ。 6) MCAのADC #1 のメモリーを1から16に設定する。 7) MCAの測定時間をセットする。設定は5.3.2を参照のこと。 8) COLLECT を押す。測定開始。	1) 線源の取扱は綿手を着用しピンセットで取扱う。傷をつけないよう注意する。 2) ホルダーは Mix 線源専用ホルダーを使用する。 3) 真空ポンプは測定中運転を続ける。 6) 設定の方法は5.3.3参照。 ADC# 1 1 INPUT MODE = PHA+ MEMORY = B(01-16) (4K) GAIN = 4K OFFSET = 0 7) 現在使用している Mix 線源は $0.15\ \mu\text{Ci}$ と高い放射能があり測定時間は10秒程度でよい。 8) REMOTE がかかっていた場合 COLLECT を押すと *ADC #1 START ? X = が表示され YES を押す。

操 作	備 考
9) 設定時間が経過すると測定終了である。	
10) 測定した検出器をCRTに写す。5.3.1を参照のこと。	10) 例 検出器No.1(メモリ-1)のCRT表示 *CRT = (01-01)[0.2K] of [16K]
11) MCAのキーボードで <u>INTENS</u> を押しCRTを見ながら <u>LEFT CURSOR</u> と <u>RIGHT CURSOR</u> でカーソルを移動させピークチャンネルの立上りと終りを左右のカーソルではさみ <u>ENTER ROI</u> を押す。 3つのピークに同様にROIをかける。	11) ROIがかかるとその部分は輝度が増す。
12) MCAのメモリとコンピュータのREGIONを合わせる。5.3.3と5.3.4を参照にADC#1を1kにセットする。	12) 例 検出器No.1の場合 ADC#1 1 INPUT MODE = PHA + MEMORY = B(01-04)[1K] GAIN = 1K
13) MCAとコンピュータを接続するためREMOTEを設定する。5.3.3参照	13) CRT表示にTASK#Rと出る。
14) DECライターの*の後に <u>RUN ACALIB</u> とタイプする。以下検出器No.1の場合を示し、下記のように入力する。 * <u>RUN ACALIB</u>) ① REGION: ? <u>4</u>) ② DETECTOR: ? <u>1</u>) ENERGY CALIBRATION ? <u>Y</u>) MANUAL ENTRY ? <u>N</u>) ③ CALIBRATION DATE (1-APR-84): ?) ④ NUMBER OF PEAKS: ? <u>3</u>) INTENSIFY CALIBRATION PEAKS (AND ONLY CALIBRATION PEAKS) WHEN DONE, TYPE RETURN.) PEAK No.1 PEAK (CH): 143 FW.1M (LOW) (CH): 14 FW.1M (HIGH) (CH): 6	14) <u>RUN MAKFL</u> (データファイルの指定及び作成)を行うこと。 ① 5.3.4参照 ② 検出器No. ③ 日付が違っていたら、日一月一年を入力する。 ④ ピークの本数

操 作	備 考
⑤ ENERGY (KEV) : ? <u>5160</u>) PEAK No. 2 PEAK (CH) : 186 FW. 1 M (LOW) (CH) : 12 FW. 1 M (HIGH) (CH) : 10	⑤ ^{239}Pu のエネルギー
⑥ ENERGY (KEV) : ? <u>5490</u>) PEAK No. 3 PEAK (CH) : 203 FW. 1 M (LOW) (CH) : 12 FW. 1 M (HIGH) (CH) : 10	⑥ ^{241}Am のエネルギー
⑦ ENERGY (KEV) : ? <u>5810</u>)	⑦ ^{244}Cm のエネルギー
⑧ CALIBRATION COEFFICIENTS : $\text{ENERGY} = 2.065453\text{E}-03 * \text{CH}^2 + 6.946812\text{E} + 00 * \text{CH} + 4.118782\text{E} + 03$ $\text{FW. 1 M (LOW)} = 1.127719\text{E}-03 * \text{CH}^2 + -4.192160\text{E}-01 * \text{CH} + 5.095820\text{E} + 01$ $\text{FW. 1 M (HIGH)} = -1.676549\text{E}-03 * \text{CH}^2 + 6.469741\text{E}-01 * \text{CH} + -5.235675\text{E} + 01$	⑧ チャンネルとエネルギーの関係の式
⑨ DO YOU WISH TO DO EFFICIENCY CALIBRATION? <u>N</u>) *	⑨ 計数効率 は別の標準線源で行なう。 *がプリントされ終了である。
15) 同様に各検出器No. 1 ~ No. 16を行なう。結果はカートリッジディスクのファイルに記録される。	

5.4.3 検出器のB・G測定

操 作	備 考
1) 電着されていない電着板をホルダーにセットし検出器に入れる。	
2) 操作 5.4.1 にしたがって測定準備する。	2) MCA の ADC #1 のメモリーは 1 - 16 にする。
3) B・G測定時間は 100000 SEC に設定する。	
4) 測定開始	4) 真空ポンプを長時間運転するのでポンプ本体の温度に注意する。
5) 測定が終了したら MCA のメモリーとコンピュータの	5) 検出器No. 1 の場合 MCA の

操 作	備 考
REGION を合わせ ADC #1 を 1 K 単位にセットする。 6) MCA 画面に REMOTE を設定する。 7) フォーマットされたフロッピーディスクを用意しカートリッジディスクの DY1 か DY0 に入れる。 8) DEC ライターの * の後に <u>RUN_LMAKAFL</u> と入力する。 <u>*RUN_LMAKAFL</u>) ROUTINE TO SETUP ALPHA DATA FILE NAMES USE DEFAULT FILE DEVICE DLO ? <u>N</u>) TYPE DESIRED DEVICE NAME : <u>DY1</u>) USE DEFAULT FILE NAME ASPEC ? <u>N</u>) ① TYPE FILE NAME : <u>BACK</u>) ② CREATE A NEW DATA FILE ? <u>N</u>) 9) * の後に <u>RUN_PUTS85</u> と入力する。以下、下記に従って入力を行なう。検出器は No.1 とする。 <u>*RUN_PUTS85</u>) BACK GROUND SPECTRUM ? <u>Y</u>) ① SPECTRUM INDEX : ? <u>1</u>) ② MEMORY REGION : ? <u>4</u>) ③ ENTER LIVE TIME (0.) : <u>100000</u>) ENTER TRUE TIME (0.) : <u>100000</u>) 10) * がプリントされると BG はカートリッジディスクのファイル (BACK) に記録される。	ADC #1 のメモリーは 1 - 4 にする。 5.3.3, 5.3.4 を参照する。 6) CRT 表示に TASK#R と出る。5.3.3 参照 8) 操作 5.2 参照 ① ファイル名 ② すでにイニシアライズを行なっているため N を打つ。 ① 検出器 No. に対応する No. ② 5.3.4 参照 ③ 測定時間 100000 sec

5.4.4 標準線源により計数効率の求め方

操 作	備 考
1) 強度が正確に値付けられている ^{241}Am (5490 KeV) の電着線を用意する。	1) 線源の取扱は綿手を使用しピンセットで取扱う。傷をつけないよう注意する。 線源強度は 26517.7 dpm (81 年 10 月 1 日) を使用している。
2) 線源をホルダーにセットし検出器に入れる。	
3) 操作 5.4.1 にしたがって測定準備する。	3) MCA の ADC #1 のメモリーは 1-16 にする。
4) 測定時間を 5.3.2 を参照に設定する。	4) 線源の強度から 60 sec 位でよい。
5) 測定	
6) 測定が終了したら CRT に写す。操作 5.3.1 を参照のこと。	6) 例 検出器 No. 1 (メモリー 1) の CRT 表示 *CRT = (01-01) [0.2K] of [16K]
7) MCA のキーボードで INTENS を押し CRT を見ながら LEFT CURSOR と RIGHT CURSOR でカーソルを移動させ、 ^{241}Am のピークチャンネルの立上りと終りを左右のカーソルではさみ ENTER ROI を押す。	7) ROI がかかるとその部分は輝度が増す。
8) MCA のメモリーとコンピュータの REGION を合わせる。操作 5.3.3, 5.3.4 を参照に ADC #1 を 1 K 単位にセットする。	8) 検出器 No. 1 の場合 MCA の ADC #1 のメモリーは 1-4 にする。
9) REMOTE を設定する。	9) CRT 表示に TASK#R と出る。 操作 5.3.3 参照
10) DEC ライターの * の後に <u>RUN ACALIB</u> とタイプする。以下検出器 No. 1 の場合を示し、下記のように入力する。 * <u>RUN ACALIB</u>) ① REGION: ? <u>4</u>) ② DETECTOR: ? <u>1</u>) ③ ENERGY CALIBRATION ? <u>N</u>) ④ DO YOU WISH TO DO EFFICIENCY	10) ① 5.3.4 参照 ② 検出器 No. ③ エネルギー較正ではないので N をタイプする。 ④ 効率較正なので Y をタイプ

操 作	備 考
CALIBRATION ? <u>Y</u>) ⑤ GEOMETRY NO : ? <u>1</u>) ⑥ GEOMETRY DESCRIPTION : ? <u>DISK</u>) ⑦ CALIBRATION DATE (1-APR-84) : ?) ⑧ MANUAL ENTRY ? <u>N</u>) ⑨ B.G SPEC NO : ? <u>1</u>) ⑩ VOLUME OF AM-241 (ML) : ? <u>1</u>) EFFICIENCY (%) ERR AM-241 2.57712E+01 0.40 COLLECT TIME : 60 SEC 11) *の後同様に検出器16個を行なう。結果はカートリッジデスクファイルに記録される。	する。 ⑤ 電着板の形状、これは1しか入力できない。 ⑥ 電着板のこと。 ⑦ 日付が違っていたら日-月-年で入力 ⑧ あらかじめ求めてある計数効率を入力する場合はY ⑨ 検出器のNo. ⑩ 核種登録用プログラムに入力してある標準線源(²⁴¹Am)の強度の量

5.4.5 試料の測定と解析

操 作	備 考
1) 電着試料をホルダーにセットし検出器に入れる。 2) 操作 5.4.1 にしたがって測定準備する。 3) 時間を設定する。 4) 測定開始 5) 測定が終了したら CRT に表示させる。 6) MCA のキーボードで INTENS を押し、CRT を見ながら LEFT CURSOR と RIGHT CURSOR でカーソルを移動させ、対象とする核種のエネルギーチャンネルに ROI をかける。 7) MCA のメモリーとコンピュータの REGION を合わせ ADC #1 を 1k 単位にセットする。 8) MCA とコンピュータを接続するため REMOTE を設定する。	2) MCA の ADC #1 のメモリーは 1 - 16 にする。 3) 操作 5.3.2 を参照 5) 操作 5.3.1 を参照 6) 例として Pu 解析の場合、^{239,240}Pu と ²³⁸Pu と ²³⁶Pu に ROI を設定する。 7) 検出器 No. 1 の場合 MCA の ADC #1 のメモリーは 1 - 4 にする。操作 5.3.3, 5.3.4 参照。 8) 操作 5.3.3 参照

操 作	備 考
9) フォーマットされたフロッピーディスクを用意しフロッピーデスクのDY1かDY0に入れる。	
10) DECライターの*の後に <u>RUN</u> <u>MAKAFL</u> と入力し、データファイルのディスクを作成する。	10) 操作 5.2 参照
11) *の後に <u>RUN</u> <u>PUTS85</u> と入力しディスクにデータを転送する。検出器No.1の場合を下記に示す。 * <u>RUN</u> <u>PUTS85</u>) BACK GROUND SPECTRUM ? <u>N</u>) ① SPECTRUM INDEX : ? <u>136</u>) MEMORY REGION : ? <u>4</u>) DETECTOR : ? <u>1</u>) GEOMETRY : ? <u>1</u>) ② VOLUME (ML) : ? <u>1</u>) B. G. SPECTRUM No : 1 ③ SPIKED ISOTOPE No (1 TO 3) : ? <u>3</u>) ④ VOLUME OF SPIKED ISO. : ? <u>2</u>) ⑤ SAMPLE ID. : ? <u>AAF 3/4 E PU</u>) ⑥ SAMPLE DESCRIPTION : ? <u>ROSHI</u>) ⑦ DATE SAMPLED (1-APR-84) : ? <u> </u>) ⑧ ENTER LIVE TIME (24.) : <u>60000</u>) ENTER TRUE TIME (0.) : <u>60000</u>)	11) ① ファイルのインデックスNo. ② 試料の採取量 ml ③ 核種登録用プログラムに回収率補正用の核種のデータが入力しており、Noはその番号。 ④ 上記のデータからスパイクした量。 ⑤ 試料の名前 ⑥ 試料の形状 ⑦ 日付が違うときは日-月-年で入力 ⑧ 測定時間を入力する。
12) *がプリントされたらMCAからディスクへのデータの転送が終る。	
13) *の後に <u>RUN</u> <u>ALPHA</u> と入力する。下記に従って入力する。 * <u>RUN</u> <u>ALPHA</u>) ① SPECTRUM INDEX (0 FOR MCA) : ? <u>136</u>) ② LIBRARY : ? <u>6</u>) AUTOMATIC PEAK SERCH ? <u>N</u>)	13) データの解析 ① 解析するインデックスNo. ② 核種の指定ライブラリーがあらかじめ登録されてある。

下記の様に解析結果がプリントアウトされる。

***** ALPHA SPECTRUM ANALYSIS ***** 1-APR-84 *****

SPECTRUM INDEX No.136 SAMPLE ID.1 AAF 3/4 E Pu
SAMPLE DESCRIPTION : ROSHI
REGION No.4 DETECTOR No.1 GEOMETRY No.1
SAMPLE VOLUME 1.00 (ML) SPIKED ISOTOPE VOLUME 0.20 (ML)
B.G.SPECTRUM No.3 SAMPLE DATE : 1-APR-84
LIBRARY No.6

ISOTOPE	ACTIVITY (UCI/ML)	ERR	COUNTS	B.G. COUNTS
PU-239	4.98307E-10	4.37274E-09	2.	3.

SPIKED ISO. : PU-242

COLLECTION RATE : 7.06477E+01 %

ERROR : 6.53487E-02

COUNTS : 346.

B.G. COUNTS : 0.

EFFICIENCY 2.55907E+01 %

B.G. COLLECT TIME : 100000. SEC

COLLECT TIME : 60000. SEC

UNDEFIND PEAKS REPORT

FROM	TO	PEAK (CH)	COUNTS	B.G.COUNTS
150.	174.		3.	9.

***** END ***** 1-APR-84 ****

③ DO YOU WISH TO SAVE ANALYZED
DATA ? Y)

③ 必ずYと打つ。

14) *がプリントされて解析終了である。

5.5 スペクトランプログラム

下記に示すプログラムはRCLASSにおいて*がプリントアウトされている場合

*RUN PLOGRAM名で実行できる。

PUTS 85	S-85 MCAからディスク上へのデータの転送
GETS 80	ディスク上からS-85 MCAへのデータの転送
GETTTY	ディスク上からDECライターへのデータの転送
MAKAFL	データファイルの指定及び作成
ACALIB	エネルギー校正及び計数効率の校正
ALBEDT	定量用ライブラリーの作成及び修正
CHSPIK	解析用スパイク核種及び校正用核種のデータの登録
ALPHA	指定核種の解析
CALIAL	エネルギー校正及び計数効率の式
QUANTA	MCAからDECライターへのチャンネルとカウントのデータの転送

例を記す。下線部は入力する部位である。

*RUN ALBEDT)

SOURCE : SYS)

LIBRARY : 1)

OPTION : LIST)

DEVICE : TTY)

```

PU-236      5770.0000      1040.0000      100.00000
PU-239      5160.0000      8760000.0      100.00000
PU-238      5500.0000      31536.000      100.00000
ALL-U       4770.0000      90155000.      100.00000
END

```

OPTION : EXIT)

*RUN CHSPIK)

1. AM-241 2. PU-236 3. U-232 4. AM-243 5. CM-244 6. USER

WHICH ISOTOPE (TYPE NO.) ? 2)

ISOTOPE NO. (1 TO 3) : 3)

OPTION : 1. SHOW 2. CHANGE

OPTION NO. : 1)

2. PU-236

DATE : 25 - JAN - 84

ACTIVITY (DPM) : 10.722000

ERR OF THAT (DPM) : 0.3890000

T 1/2 (DAYS) : 1040.0000

*

6. 計 算

α スペクトル計算式の方法

分析試料中の α 線放出核種は、試料中にスパイクされた。既知の濃度の核種（スパイク核種）をもとに以下の計算式を用い自動的に解析される。

$$C = \frac{\frac{S_1}{t_s} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t_s} - \frac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22} \cdot \frac{1}{W} \cdot 10^{-6}$$

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

$$Y = \left(\frac{S_2}{t_s} - \frac{B_2}{t_b}\right) \cdot \frac{100}{\epsilon} \cdot \frac{100}{K}$$

$$\sigma_Y = \sqrt{\frac{S_2 t_b^2 + B_2 t_s^2}{(S_2 t_b - B_2 t_s)^2} + \left(\frac{\sigma_\epsilon}{\epsilon}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_K}{K}\right)^2}$$

C : 核種の放射能濃度 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)

σ_C : " 誤差

K : スパイクした核種の濃度 dpm

σ_K : " 誤差

t_s : 試料測定時間 (min)

t_b : B・G測定時間 (min)

S_1 : 核種のチャンネルピーク面積 (counts)

S_2 : スパイク核種のチャンネルピーク面積 (counts)

B_1 : S_1 核種のチャンネル範囲の B・G ピーク面積 (counts)

B_2 : " " (counts)

ϵ : 計数効率 (%)

σ_ϵ : 計数効率誤差

W : 試料量 (cm³)

Y : 化学収率 (%)

σ_Y : 化学収率誤差

ここで計数効率 ϵ は次の式より求められる。

$$\epsilon = \left(\frac{k}{t} - \frac{k_b}{t_b} \right) \cdot \frac{100}{ST}$$

$$\sigma_\epsilon = \epsilon \cdot \sqrt{\frac{k \cdot t_b^2 + k_b \cdot t^2}{(k \cdot t_b - k_b \cdot t)^2} + \left(\frac{\sigma_{ST}}{ST} \right)^2}$$

ϵ : 計数効率 (%)

k : 標準試料 (Am-241) のチャンネルピーク面積 (counts)

t : " " の測定時間 (min)

k_b : k チャンネル範囲の B.G 面積 (counts)

t_b : B.G 測定時間 (min)

ST : 標準試料の強度 (dpm)

σ_{ST} : 標準試料の誤差

σ_ϵ : 計数効率の誤差

これらの計算において、スパイク核種及び効率用核種 Am-241 の強度は、最初の強度 I_0 から経過時間 t に応じて、次の式で補正する。

$$I_t = I_0 \cdot \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{t}{T_{1/2}}}$$

I_t : 強度

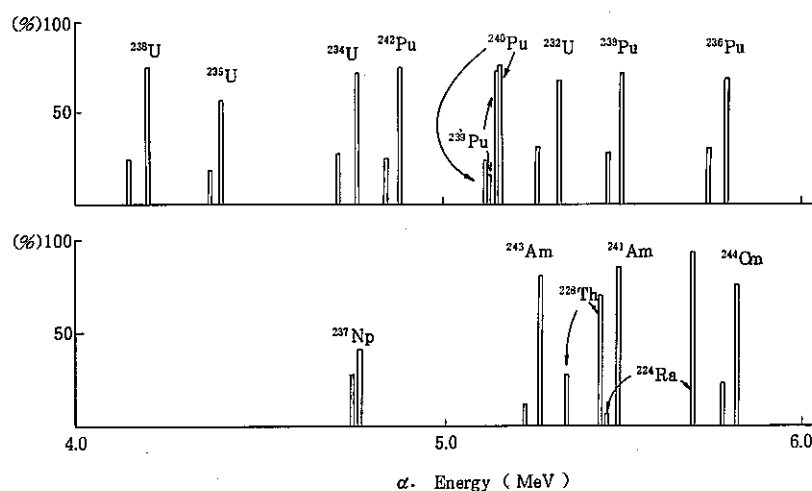
$T_{1/2}$: 半減期

7. 解 説

主要な α 放射体を次に示す。(4 MeV ~ 6 MeV)

NUCLIDES	α -ENERGY MeV(%)	HALF-LIFE
^{238}U	4.20 (77) 4.15 (23)	4.47×10^9 y
^{235}U	4.40 (57) 4.37 (18)	7.04×10^8 y
^{234}U	4.77 (72) 4.72 (28)	2.45×10^5 y
^{232}U	5.32 (69) 5.26 (31)	72.0 y
^{237}Np	4.79 (42) 4.77 (28)	2.14×10^6 y
^{242}Pu	4.90 (74) 4.86 (26)	3.76×10^5 y
^{240}Pu	5.16 (76) 5.12 (24)	6.57×10^3 y
^{239}Pu	5.16 (73) 5.14 (15)	2.413×10^4 y
^{238}Pu	5.50 (71) 5.45 (29)	87.7 y
^{236}Pu	5.77 (69) 5.72 (31)	2.85 y
^{243}Am	5.28 (88) 5.23 (11)	7.37×10^3 y
^{241}Am	5.49 (86) 5.44 (13)	432 y
^{244}Cm	5.81 (77) 5.76 (23)	18.1 y
^{228}Th	5.43 (73) 5.34 (27)	1.91 y
^{224}Ra	5.69 (94) 5.45 (6)	3.67 d

(Table of Isotopes 1978年)



8. 点 検

1) 定期点検

- (1) 3ヶ月に一度、エネルギー校正、効率校正等の点検を行う（表-2）。
- (2) 1年に一度、検出器、アンプ類の性能点検を行う。

課 長	係 長	担当者

表 - 2 液体シンチレーション計数装置定期点検

項目 検出器No.	月 日	エネルギー校正 (60 sec. MeV)			計数効率 (%) (60 sec) ²⁴¹ Am 81.10.01 作成	バックグラウンド値 (100000 sec)		
		²³⁹ Pu 5.16 Peak ch	²⁴¹ Am 5.49 Peak ch	²⁴⁴ Cm 5.81 Peak ch		U 領域 (ch) (counts)	Pu 領域 (ch) (counts)	Am 領域 (ch) (counts)
1	/							
2	/							
3	/							
4	/							
5	/							
6	/							
7	/							
8	/							
9	/							
10	/							
11	/							
12	/							
13	/							
14	/							
15	/							
16	/							
	/							
	/							
	/							
	/							
備考	ポンプ点検 ・ホースの劣化 (有・無) ・ポンプオイル漏れ (有・無) ・ポンプオイル (良・否)							

γ線スペクトル自動解析装置

1. 要 旨

本法はγ線放出核種をGe核出器で測定し光電ピーク面積法によって定量するγ線スペクトル自動解析装置の取扱い方法である。

2. 適用範囲および精度

本法は排水・排気試料中に含まれるγ線放出核種の定量に適用し信頼度99.73%の精度である。

以下に主な核種の検出限界値を示す。

核 種	検 出 限 界 値			
	排 水 試 料 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)		排 気 試 料 ($\mu\text{Ci}/\text{sample}$)	
	2000 cm^3 マリネリ容器	50 cm^3 プラスチック容器	プラスチック容器 2インチ (ダストフィルター用)	フィルター
^{95}Zr	7×10^{-8}	6×10^{-7}	6×10^{-6}	※ 6×10^{-5}
^{95}Nb	5×10^{-8}	4×10^{-7}	4×10^{-6}	
^{103}Ru	3×10^{-8}	3×10^{-7}	3×10^{-6}	
$^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$	9×10^{-7}	6×10^{-6}	6×10^{-5}	
^{131}I	5×10^{-8}	2×10^{-7}	4×10^{-6}	
^{134}Cs	3×10^{-8}	3×10^{-7}	4×10^{-6}	
^{137}Cs	5×10^{-8}	4×10^{-7}	4×10^{-6}	
^{141}Ce	6×10^{-8}	2×10^{-7}	6×10^{-6}	
$^{144}\text{Ce} - ^{144}\text{Pr}$	6×10^{-7}	8×10^{-7}	6×10^{-5}	
^{60}Co	3×10^{-8}	5×10^{-7}	5×10^{-6}	
^{125}Sb	1.5×10^{-7}	7×10^{-7}	9×10^{-6}	※ 9×10^{-5}
^{129}I				

注1) 排水試料は5000秒測定の実出限界値

排気試料の2インチプラスチック容器はGe(Li)検出器20000秒測定の実出限界値

注2) ※についてはPure Ge(LEPS)検出器の5000秒測定の実出限界値

注3) $^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$, $^{144}\text{Ce} - ^{144}\text{Pr}$ の実出限界値は ^{106}Rh , ^{144}Ce を測定しその2倍の値を
実出限界値とした。

注4) 上記以外の核種の実出限界値が必要な場合はそのつど測定し実出限界値を算出する。

3. 装置および構成

	Na. 1 Ge (Li) CH: 4096 (01-16)	Na. 2 Ge (Li) CH: 4096 (17-32)	Na. 3 GM・X CH: 4096 (33-48)	Na. 4 Pure Ge (LEPS) CH: 2048 (49-56)
遮蔽体				
検出部遮蔽(外側から)				
鉄	—	—	70 mm	70 mm
鉛	70 mm	70 mm	—	—
カドミウム	1 "	1 "	—	—
銅	1 "	1 "	—	—
透明アクリル	5 "	5 "	5 mm	5 mm
Ge 検出部 (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含)				
型 式	7229	7229-7500S	GMX-23200	1013-32500-S
仕様 (前置増幅器を含む) 半値幅	2.1 keV (at 1332 keV)	2.0 keV (at 1332 keV)	1.86 keV (at 1332 keV)	{ 474 keV (at 5.9 keV) 655 eV (at 122 keV)
ピーク効率	11 %	25 %	24.9 %	
ピークコンプトン比	30 : 1	42 : 1	55.4 : 1	
高圧電源				
型 名	ORTEC 459	ORTEC 459	ORTEC 459	ORTEC 456
出 力	0 ~ ± 5 kV	0 ~ ± 5 kV	0 ~ ± 5 kV	0 ~ ± 3 kV
使用条件	3000 V	4500 V	-2500 V	1700 V
比例増幅器				
型 名	ORTEC 472A	ORTEC 572	ORTEC 450	NAIG D-130
使用条件				
COARSE GAIN	100	20	20	100
FINE GAIN	6.2	5.28	13.4	0.5
SHAPING TIME	2.0 μsec	2.0 μsec	2.0 μsec	2.0 μsec
INPUT MODE	POS	POS	NEG	POS
BLR RATE	MED	ADJ	OUT	—
VARIABLE	50 mV	—	—	—
DELAY	IN	OUT	—	—

	No. 1 Ge(Li) CH: 4096 (01-16)	No. 2 Ge(Li) CH: 4096 (17-32)	No. 3 GM・X CH: 4096 (33-48)	No. 4 Pure Ge(LEPS) CH: 2048 (49-56)
アナログデジタル変換器 (ADC)				
型 名	CANBERRA 8624 型			
仕 様	クロック周波数 : 100 MHz 積分非直線性 : $< \pm 0.025\%$ (フルスケールの 99%) 微分非直線性 : $< \pm 0.75\%$ (フルスケールの 99%) ドリフト : 温度に対し GAIN : $< \pm 0.01\% 1^\circ\text{C}$ (フルスケールに対して) ゼロレベル : $< \pm 0.01\% 1^\circ\text{C}$ (フルスケールに対して) 時間に対し $< \pm 0.01\% / 24 \text{ hr}$ (低温条件でフルスケールに対し) コンバージョンゲイン : 最大 8192 チャンネル デジタルオフセット : 0~8191 チャンネル (1 チャンネルインクリメント)			
ULD	10.0	10.0	10.0	10.0
LLD	0.05	0.05	0.05	0.1
MCA (S-80)				
型 名	CANBERRA 8605 型 (MCA) 16384 チャンネル			
メモリ	16 kMOS メモリ, $2^{20} - 1$ カウント/CH			
CRT	12" サイクルタイム 660 nsec			
CRT 表示	ログ, リニア, スクウェアルート表示 全体スペクトル 拡大スペクトル 測定時間, カウント, カーソル位置, プリセット値 LIVE, TRUE, TIME 指定チャンネルのカウント数 指定メモリー領域のカウント数 任意チャンネルのオーバーフロー メモリー領域, 軸スケール, カウントルート			
ADC 収納拡張シャーシ	CANBERRA 8683 A			
型 名	8624 型 ADC を 3 台まで収納可能			

	Na 1 Ge (Li) CH: 4096 (01-16)	Na 2 Ge (Li) CH: 4096 (17-32)	Na 3 GM・X CH: 4096 (33-48)	Na 4 Pure Ge (LEPS) CH: 2048 (49-56)
X-Yインターフェース 型 名	CANBERRA 8651型 既設 HP 7004B プロッタに接続する為のインターフェース			
コンピュータインターフェース 型 名	CANBERRA 8671型 ジュピターコンピュータ インターフェース 転送速度 9.6 k ボー			
シリアル インターフェース 型 名	CANBERRA 5711V型 DL 11 非周期シリアル インターフェース CPU インターフェース			
ミニコンピュータ (CPU) 型 名 語 長 メモリー容量 組 込機能	DEC PDP 11/23 16 ビット 128 kB 電源遮断再起動 リアルタイムクロック ブートストラップ			
フロッピーディスク 型 名 メモリー容量 方 式	DEC 5609V型 R×211 標準仕様のもの 512 k × 16 ビット デュアルドライブ方式			
カートリッジディスク 型 名 メモリー容量 方 式	DEC RLV21 10.4 Mb MFM			
デックライター 型 名 印 字速度	DEC LA 120 型 標準仕様のもの 180 チャンネル/秒			

	Na 1 Ge (Li) CH: 4096 (01-16)	Na 2 Ge (Li) CH: 4096 (17-32)	Na 3 GM・X CH: 4096 (33-48)	Na 4 Pure Ge (LEPS) CH: 2048 (49-56)
サンプルチェンジャー				サンプルチェンジャー 機構 1. サンプルチェン ジャ操作部 型名: PALMIC TS-10 A 手動/自動 AC100V±10% 50/60 Hz 2. サンプルチェンジ ャ駆動装置 測定試料数: MAX 15個 測定形状: 排気フィ ルター用 直径60φmmの もの

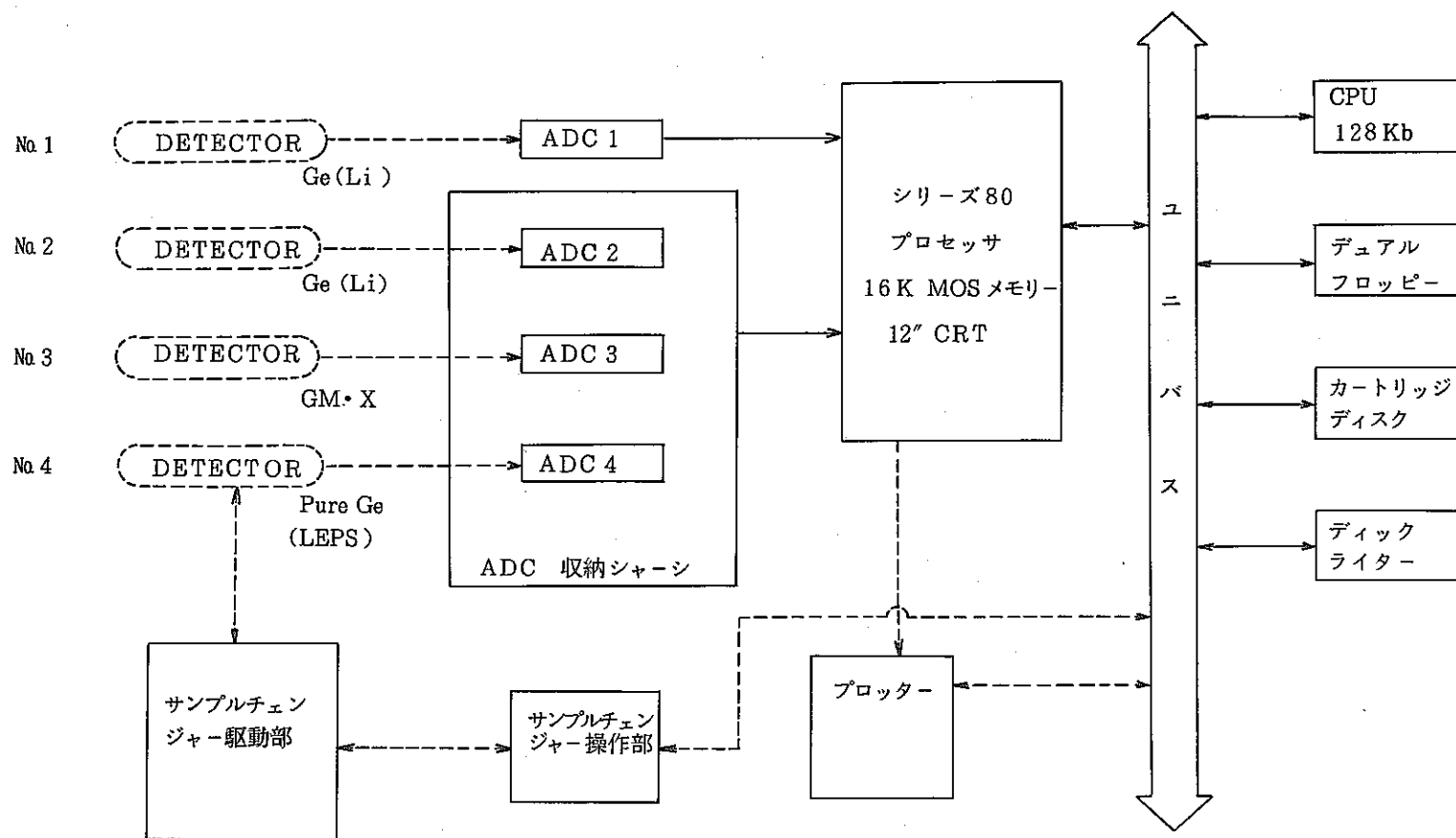


図1 γ 線自動解析装置概念図

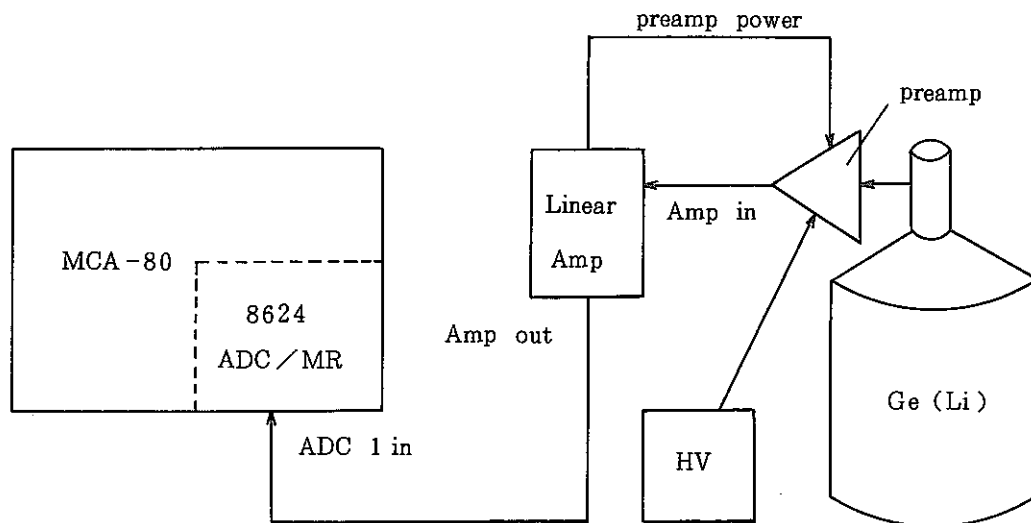
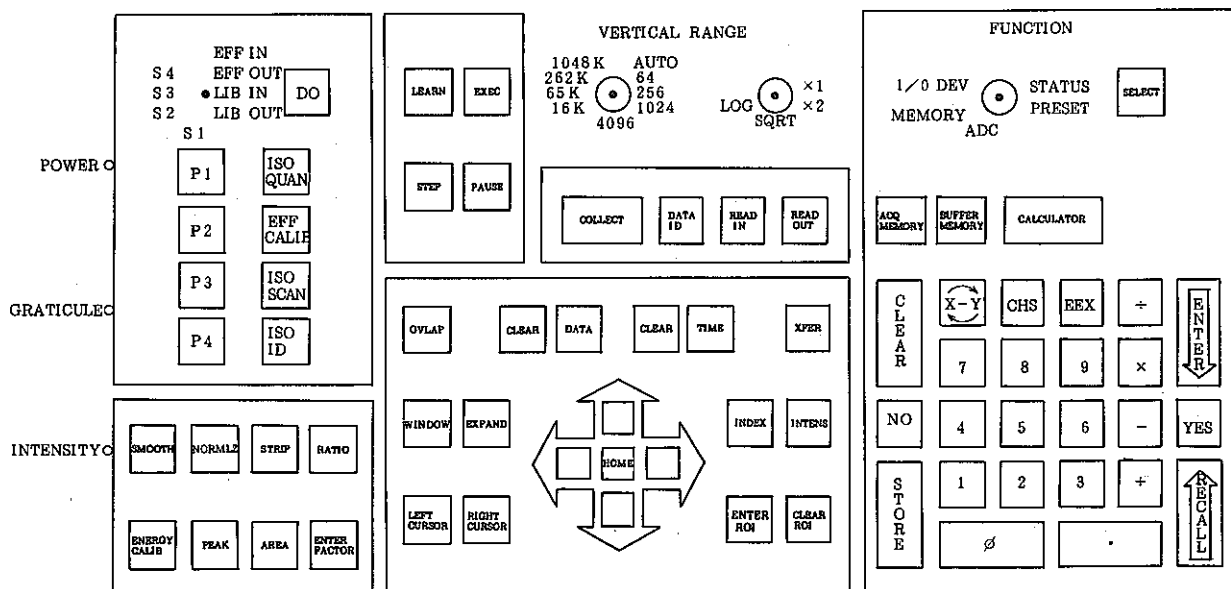


図 2 システム結線図

TIME (L) = 0		00:00 15 MAY 78	
PSET (L) = 1000		UNIT # 1 DT = 100%	
0 CH #	VFS = 64	CRT = (01-16)	4095 CH #
LC 0 CH #	INT = 6628	CPS = 1657	RC = 4095 CH #
O@LC			O@RC

MCA 画面



操作部

図3 MCA 操作部と画面

4. 安 全

- 1) 汚染の恐れのある作業についてはゴム手袋を着用し慎重に行うこと。
- 2) 電源電圧のコード接続には十分注意する。
- 3) 液体窒素の取り扱いは換気、凍傷等注意し皮手袋を着用すること。

5. 操 作

5.1 計算機セットアップ

操 作	備 考
1. コンピュータ (CPU) の電源スイッチを ON にする。 2. コンピュータ (CPU) の HALT スイッチを上げる。 3. カートリッジディスクの LOAD ボタンを押す READY ランプがついたことを確認する。 4. コンピュータ (CPU) の RESTART スイッチを上げて RUN のランプが点灯することを確認する。 5. 4. の操作が終了すると下記の様に START ? とプリントアウトされた後に <u>DL</u> とタイプし RETURN を押す。 28 START ? <u>DL</u>) RT-11 SJ(S) V04.00 D .R DATTIM Please enter Today's date : <u>01-APR-84</u>) Current time : <u>11:47</u>) .@DATTIM .DATE 01-APR-84 .TIME 11:47 .@SPFSTR .ASSIGN DL 8 .ASSIGN DL 9 .ASSIGN DL 10 .ASSIGN DL 11 .ASSIGN DL LB .ASSIGN DL SP0 .ASSIGN TT TI	3. ランプが点灯するまでしばらくまつ。 4. HALT スイッチは上になっており、AUX が ON になっていることを確認してから行なう。 5. DL 文字は大文字、小文字どちらでもよい。 日付は dd-mmm-yy で (月は3英字、年は西暦2数字) タイプし) を押す。 時刻は hh:mm で (時:分) タイプし) を押す。

操 作	備 考
.^C .ASSI TT LST . 6. 上記の様に・(ポイント)がプリントアウトされたならばγ線自動解析プログラムが使用可能になる。	6. 使えるプログラムは表3,4,5を参照する。

5.2 MCA取扱方法

操 作	備 考
1. MCA (S-80)のPOWERスイッチをONにする。 2. GRATICULE ボリューム・INTENSITY ボリュームを手前へ回す。 右記が画面に表示される。 (日時の設定) 3. FUNCTION スイッチをSTATUSの位置にし、SELECT を押す。右記が表示される。 4. * (アスタリスク) をNO を押し、TIMEの位置に移動させ数字キーを押し現在の時刻を入力する。 例 10時30分 10 30 STORE 5. * をNO を押し、DATEの位置へ移動させ、数字キーを押し日-月-年(西暦)で入力する。	1. MCA操作部(図-3)左下にある。 2. 画面の明るさを調整する。 TIME(L) = 0 00:00 15 MAY 78 REST(L) = 1000 UNIT#1 DT = 0 % TASK# OCH#. VFS = LOG (2↑20) CRT = (01-16) 4095 3. *CRT = (01-16) [4K] OF [16K] TIME = 00:00 DATE 15- MAY -79 ACQ DEVICES#1 UNAS#2 UNAS#3 UNAS#4 UNAS I/O DEVICES #1 TTY#2 TML#9 GRA X = OK ? 4. 誤入力の場合再度入力する。 5. 誤入力の場合再度入力する。

操	作	備	考																								
例	1984 年 4 月 1 日 1 4 8 4 STORE 6. 日時の設定が終了したら YES を押す。 (ADC MODE の設定) 7. FUNCTION スイッチを ADC の位置にし、 SELECT を押す。右記が表示される。 ADC 2. ADC 3. ADC 4 の設定は、数字キーで2, 3または4を押し STORE を押すとそれぞれの ADC 表示がなされる。 8. * を NO を押し MODE の位置に移動させる。 9. * を YES ・ NO と押し PHA+ の位置に移動さ せる。右記が表示される。 (MEMORY の設定) 10. * を YES を押し MEMORY の位置に移動させる。 11. 表示内容が合っていれば YES を押す。画面に REMOTE ? と表示される。違っていれば右表を参 考に入力する。 例 MEMORY 領域が 17-32 なら、 1 7 3 2 STORE YES 12. NO を押し、REMOTE を解除する。	7. *ADC#1 1 INPUT MODE = UNAS MEMORY = (01-16)(4K) GAIN = 4K OFFSET = 0 X = OK ? 8. ADC#1 *MODE = UNAS 9. ADC#1 MODE = UNAS *PHA+PHA -LIST MEMORY = (01-16)(4K) GAIN 4K OFFSET = 0 X = NEXT ? 10. ADC#1 MODE = PHA+ *MEMORY = (01-16)(4K) GAIN = 4K OFFSET = 0 X = OK ? 11. <table><tr><th>UNIT</th><th>DETECTOR</th><th>MEMORY</th><th>CHANNEL</th><th>GAIN</th></tr><tr><td>ADC1</td><td>NaI(Ge(Li))</td><td>1-16</td><td>4096</td><td>4 k</td></tr><tr><td>ADC2</td><td>NaI(Ge(Li))</td><td>17-32</td><td>4096</td><td>4 k</td></tr><tr><td>ADC3</td><td>NaI(GM・X)</td><td>33-48</td><td>4096</td><td>4 k</td></tr><tr><td>ADC4</td><td>NaI(Pure Gi)</td><td>49-56</td><td>2048</td><td>2 k</td></tr></table> 12. REMOTE が設定してであると プリセット時間の設定ができな い。REMOTE 解除 20~23 参 照。	UNIT	DETECTOR	MEMORY	CHANNEL	GAIN	ADC1	NaI(Ge(Li))	1-16	4096	4 k	ADC2	NaI(Ge(Li))	17-32	4096	4 k	ADC3	NaI(GM・X)	33-48	4096	4 k	ADC4	NaI(Pure Gi)	49-56	2048	2 k
UNIT	DETECTOR	MEMORY	CHANNEL	GAIN																							
ADC1	NaI(Ge(Li))	1-16	4096	4 k																							
ADC2	NaI(Ge(Li))	17-32	4096	4 k																							
ADC3	NaI(GM・X)	33-48	4096	4 k																							
ADC4	NaI(Pure Gi)	49-56	2048	2 k																							

操 作	備 考
(測定時間の設定)	
13. FUNCTION スイッチを PRESET の位置にし SELECT を押す。右記が表示される。	13. *ADC#1 LIVE TIME = 1000 SEC NO COMP PRESET X = OK ?
14. *を NO を押し LIVE TIME の位置に移動させる。 右記が表示される。	14. ADC #1 *LIVE TRUE LIVE TIME = 1000 SEC X = NEXT ?
15. 数字キー・ STORE を使い測定時間を入力する。 例 5000 秒 5 0 0 0 STORE	15. 誤入力の場合は再度入力する。
16. YES ・ YES と押す。	
(REMOTE の設定)	
17. FUNCTION スイッチを ADC の位置にし SELECT を押す。	17. *ADC#1 1 INPUT MODE = PHA + MEMORY = (01-16) [4K] GAIN = 4K OFFSET = 0
18. REMOTE を設定したい ADC ナンバーを数字キー を使い入力する。 例 ADC 2 2 STORE	
19. NO YES YES YES と押すと REMOTE ? と表示する。さらに YES を押す。	19. REMOTE が設定される。
(REMOTE の解除)	
20. MCA 画面に「TASK #R」の表示があれば解除の 操作を行う。 「TASK #」であればそれぞれの各操作を行う。	20. TASK #R : REMOTE 状態を 示す。
21. FUNCTION スイッチを ADC の位置にし SELECT を押す。	21. REMOTE がどの MEMORY に設定されているかを確認する。
22. 数字キーで右記の様に REMOTE と画面表示がでる まで① STORE , ② STORE , ③ STORE , ④ STORE と押す。	22. ADC #1 1 INPUT MODE = PHA + REMOTE MEMORY = B (01-16) [4K] GAIN = 4K OFFSET = 0

操 作	備 考
23. 画面表示がでたら NO ・ YES ・ YES ・ YES ・ NO と押す。 (測 定) 24. 測定開始 (1) COLECT を押す。画面が右記の様に表示される。 25. YES を押す。 26. 測定終了 (1) 任意時間に測定を終了させたい場合は COLECT を押す。 (2) YES を押す。	23. REMOTE が解除される。 24. *ADC #1 START ? 測定するとき FUNCTION スイッチはどの位置でも良い。 25. ADC 1 モジュールの ACTIVE ランプ, STORAGE ランプが点灯する。 26. STORAGE ランプが消える。 (1) *ADC #1 STOP ?

5.3 測 定

5.3.1 標準線源によるエネルギーキャリブレーション

操 作	備 考
ここでは測定に必要な S-80 のキーボード操作について述べる。 1. 接続および設定条件が正しいか確認後ビン電源および高圧電源のスイッチを ON にする。 2. 標準線源を No.1 検出器の上部中央に置き遮蔽体の扉を閉める。 3. S-80 の設定, 右記の様に CRT = (01-16) 4095 であれば 5 の操作へ, 違っていれば 4 の操作を行う。	1. 設定条件を確認する。 高圧電源を入れる時は電圧をゆっくり上げること。 3. TIME(L) = 0 15:30 1-APR-84 PSET(L) = 1000 UNIT #1 DT = 0 % TASK # OCH# VFS = LOG (2 ↑ 20) CRT = (01-16) 4095

操 作	備 考
4. FUNCTION スイッチを STATUS の位置にし SELECT を押して STORE YES を押す。 5. FUNCTION スイッチを PRESET の位置にし SELECT を押して NO を押す。 測定に必要な時間(秒)を入れて STORE を押す。 例 3000 秒測定 3 0 0 0 STORE 6. YES を 2 回押すと測定時間が設定される。 7. COLLECT を押す。右記の表示が表われる。 8. YES を押す。測定開始 9. 測定終了 10. 測定終了を確認後 FUNCTION スイッチを ADC の位置にして SELECT を押し NO を押す。 11. YES を 4 回押す。 12. PEAK を押す。 13. LEFT CURSOR RIGHT CURSOR を押す。 ピークエネルギーキャリブレーションに使用しないピークまで INDEX を押してカーソルを移動し CLEAR ROI で ROI をクリアーする。 14. ピークエネルギーキャリブレーションに使用するピーク ROI の操作が終了したら LEFT CURSOR RIGHT CURSOR INDEX HOME を押す。 15. デックライターで RUN CALIB とタイプする。 RUN CALIB) CALIB -- Version 2.07 PNC TOKAI 16. CAL > とタイプされたら -- についてタイプする。	4. S-80 の初期設定および MODE・MEMORY 等の設定方法は 5.2 MCA 取扱いを参照する。 5. 点滅している* (アスタリスク) は TIME の位置に移動する。 REMOTE を解除しておく。 (5.2.20 参照) 7. ADC #1 START ? 8. ADC 1 モジュールの ACTIVE ランプと STORAGE ランプが 点灯する。 9. 上記のランプが消燈する。 10. 点滅している* は MODE の 位置に移動する。 12. INTENS は自動的に ON になる。この時画面上には SEARCHING が点滅し全ピークに ROI がかかる。 FINISHED が点滅すると終了。 13. この操作をくりかえす。 15. キャリブレーションプログラム

操 作	備 考
① CAL>EN ↓	① エネルギーキャリブレーションプログラム名
② MCA UNIT NUMBER (1): - ↓	② そのまま ↓
③ ADC UNIT NUMBER (1.0): - ↓	③ ADC ナンバー
④ DETECTOR NUMBER (1): - ↓	④ 検出器ナンバー
⑤ MCA MEMORY REGION (FULL): - ↓	⑤ そのまま ↓
⑥ NUMBER OF CHANNELS IN REGION (4096): - ↓ INTENSIFY CALIBRATION PEAKS AND ONLY CALIBRATION PEAK. WHEN DONE, VERIFY THAT CURSOR IS OFF AND TYPE RETURN. MAKE SURE TO INCLUDE 4 BACKG- - ROUND CHANNELS ON EACH	⑥ 検出器No.1～3まではその まま ↓ No.4は2048をタイ プ
⑦ SIDE OF EVERY PEAK. ↓	⑦ SIDE OF EVERY PEAK とタイプアウト後 ↓ を押す。
⑧ BAND 1 153 - 169 TAILING = 3.43 FWHM = 3.59 CENTROID = 160.42 ENERGY (KEV) : <u>80.12</u> ↓ BAND 2 261 - 279 TAILING = 2.97 FWHM = 3.90 CENTROID = 268.58 ENERGY (KEV) : <u>133.53</u> ↓ BAND 3 1325 - 1350 TAILING = 5.27 FWHM = 4.93 CENTROID = 1334.83 ENERGY (KEV) : <u>661.64</u> ↓ BAND 4 1675 - 1696 TAILING = 6.41 FWHM = 5.37 CENTROID = 1684.32	⑧ しばらくすると画面にROI かけたピークのチャンネル等 をプリントアウトされ、その ピークエネルギーをタイプす る。

操 作	備 考
ENERGY (KEV) : <u>834.83</u>) BAND 5 2356 - 2383 TAILING = 7.90 FWHM = 6.44 CENTROID = 2367.21 ENERGY (KEV) : <u>1173.21</u>) BAND 6 2676 - 2706 TAILING = 8.20 FWHM = 6.87 CENTROID = 2688.59 ENERGY (KEV) : <u>1332.46</u>) ⑨ CALIBRATION COEFFICIENTS : ENERGY = 6.290283E-01+4.950717E -01*CH+1.131800E-07*CH ² FWHM*GAIN = 1.752831E+00+8.551146E -04*EN+2.952963E-07*EN ² TAILING*GAIN = 1.211530E+00+2.182833E -03*EN CAL> <u>EX</u>)	⑨ ピークエネルギー値を入力 後エネルギーキャリブレーション式等がプリントアウトされた後にCAL>とタイプされる。 <u>EX</u>)と入力しエネルギーキャリブレーションを終了する。

5.3.2 計数効率の入力方法

操 作	備 考
ここではエネルギーキャリブレーションが入力してある検出器について行う。 1. 標準線源を測定形状に合わせ用意する。S-80の設定からデックライターまでの操作は5.3.1の標準線源によるエネルギーキャリブレーションと同様に操作する。 2. 計数効率入力に使用するピークのネットカウントを下記の操作を行って打ち出す。 デックライターで <u>RUN ANALYZ</u> とタイプする。 <u>RUN ANALYZ</u>) ANALYZ -- Version 2.07 PNC TOKAI	1. 測定形状の線源は表-1を参照する。 2. 解析プログラム

操 作	備 考
① Batch file [Name, 0=NONE](0):____ ↓	① そのまま ↓
② ANL>PE	② 定性プログラム
③ MCA UNIT NUMBER (1):____ ↓	③ そのまま ↓
④ ADC UNIT NUMBER (1.0):____ ↓	④ ADC ナンバー
⑤ DETECTOR NUMBER (1):____ ↓	⑤ 検出器ナンバー
⑥ MCA MEMORY REGION (FULL):____ ↓	⑥ そのまま ↓
⑦ NUMBER OF CHANNELS IN REGION (4096):____ ↓	⑦ 検出器No.1～3は4096 No.4は2048をタイプ
⑧ DATE SPECTRUM COLLECTED: 01-APR-84 ↓	⑧ 解析年・月・日 dd - mmm - yy
⑨ TIME COLLECT STARTED: 13:00	⑨ 解析時刻, 時:分 hh:mm
⑩ SAMPLE DESCRIPTION: STD MARINERI ↓	⑩ 線源の形状
⑪ USER IDENTIFICATION: STD ↓	⑪ 線源名
①～⑪までタイプすると下記の様にプリントアウトされる。	

```

*****
*
*           GAMMA SPECTRUM ANALYSIS
*
*****

```

CANBERRA SPECTRAN-F V2.07 SOFTWARE

PNC TOKAI

31-MAY-84 12:47:31

ANALYSIS PARAMETERS

MCA UNIT NUMBER: 1 / ADC UNIT NUMBER: 1.0
DETECTOR NUMBER: 1 / GEOMETRY NUMBER: 1
SPECTRUM SIZE: 4096 CHANNELS
ORDER OF SMOOTHING FUNCTION: 5
NUMBER OF BACKGROUND CHANNELS: 4 ON EACH SIDE OF PEAK
PEAK CONFIDENCE FACTOR: 90.0%
IDENTIFICATION ENERGY WINDOW: +- 1.00 KEV
ERROR QUOTATION: 1.00 SIGMA UNCERTAINTY

MULTIPEL ANALYSIS PERFORMED

SPECTRAL DATA READ DIRECTLY FROM MULTICHANNEL ANALYZER MC0:
ANALYZED BY: STD

SAMPLE DESCRIPTION: STD MARINERI
COLLECT STARTED ON 1-APR-84 AT 13:00:00

COLLECT LIVE TIME: 3000, SECONDS

PNC TOKAI

31-MAY-84 12:47:31

PEAK ANALYSIS

PK	CENTROID CHANNEL	ENERGY KEV	FWHM KEV	BACKGND COUNTS	NET AREA COUNTS	ERROR %	NUCLIDES
1	160.45	80.07	1.8	21250.	1857.	12.9	I-131, BA-133, XE-133
2	268.57	133.60	2.0	19589.	21559.	1.3	CE-144
3	1334.76	661.63	2.5	4634.	40941.	0.6	CS-137
4	1684.24	834.77	2.7	3253.	20464.	0.9	GA-72, KR-88, MN-54
5	2366.91	1173.05	3.2	1573.	18650.	0.8	CO-60
6	2688.30	1332.35	3.4	591.	16885.	0.8	CO-60

ERROR QUOTATION AT 1.00 SIGMA

PEAK CONFIDENCE LEVEL AT 90.0%

操 作	備 考
⑫ ANL>とタイプされたら <u>EX</u> とタイプし解析終了 ANL > <u>EX</u>) 3. 解析終了したらピークエネルギーの計数効率を算出する。 4. 算出した計数効率を両対数グラフ用紙にプロットする。 5. プロットした計数効率曲線から10ポイント以上のエネルギーにおける計数効率を選択する。 6. 10ポイント以上の計数効率を選択したらデックライターで <u>RUN CALIB</u> とタイプする。 <u>.RUN CALIB</u>) CALIB -- Version 2.07 PNC TOKAI ① CAL > <u>EF</u>) ② MCA UNIT NUMBER (1): ____)	3. 計算は 6.計算(1)式を使用する。 5. Ge (Li) 検出器の場合 200 keV 前後までのエネルギーポイントを最低3ポイント以上選ぶ GM・X, LEPS 検出器の場合 80 keV 前後までのエネルギーポイントを最低3ポイント以上選ぶ。 6. キャリブレーションプログラム ① 計数効率入力プログラム ② そのまま)

操 作	備 考
③ ADC UNIT NUMBER (1.0) : <u> </u> ↓	③ ADCナンバー
④ DETECTOR NUMBER (1) : <u> </u> ↓	④ 検出器ナンバー
⑤ MCA MEMORY REGION (FULL) : <u> </u> ↓	⑤ そのまま
⑥ DATE SPECTRUM COLLECTED : <u>01-APR-84</u> ↓	⑥ 計数効率入力年・月・日, dd - mmm - yy
⑦ TIME COLLECT STARTED : <u>13:00</u> ↓	⑦ 計数効率入力時刻, 時 : 分 hh : mm
⑧ GEOMETRY NUMBER (1) : <u>3</u> ↓	⑧ 入力するジオメトリーナン バー
⑨ GEOMETRY DESCRIPTION : <u>MARINERI</u> ↓	⑨ ジオメトリーの形状
⑩ ACTIVITY UNITS (μ Ci) : <u> </u> ↓	⑩ そのまま ↓
⑪ CROSSOVER ENERGY : <u>200</u> ↓ CALIBRATION SOURCE ENTRY OPTIONS: TYPE A CARRIAGE RETURN FOR MANUAL ENTRY, TYPE AN INTEGER (0-999) TO USE A SOURCE LIBRARY, TYPE A PLUS SIGN BEFORE THE INTEGER (+0-+999) TO CREATE A SOURCE LIBRARY DURING MANUAL ENTRY,	⑪ Ge(Li) は 200 keV 前後 GM・X, LEPS は 80 keV 前 後を入力
⑫ OPTION : <u>+1</u> ↓	⑫ +1 をタイプする。
⑬ SOURCE DESCRIPTION : <u>MARINERI</u> ↓	⑬ ジオメトリーの形状
⑭ DO YOU WANT TO ENTER ANY EFFICIENCY POINTS MANUALLY(NO) : <u>Y</u> ↓	⑭ Y か YES をタイプすると マニュアルエントリー N か NO をタイプすると MCAからのピークを使う。
⑮ DIMENSIONAL UNITS OF STANDARD : <u>ML</u> ↓	⑮ 4文字以内で単位
⑯ SIZE OF STANDARD IN ML : <u>2000</u> ↓	⑯ ジオメトリーの容量
⑰ NUMBER OF POINTS : <u>15</u> ↓	⑰ 計数効率の入力ポイント数
⑱ ACTIVITY IN MICROCURIES[YES/NO] : <u>Y</u> ↓	⑱ Y か YES をタイプすると μ Ci で入力 N か NO をタイプすると gamm/sec で入力

操 作	備 考
PEAK 1 ⑱ MEASURE EFFICIENCY (NO) : <u>NO</u> ↓ ⑳ ENERGY : <u>80.12</u> ↓ ㉑ EFFICIENCY : <u>9.0 E-3</u> ↓ ㉒ EFFICIENCY ONE SIGMA : <u> </u> ↓ ㉓ { <u>PEAK 2</u> ↓ MEASURE EFFICIENCY (NO) : <u>NO</u> ↓ ENERGY : <u>133.53</u> ↓ EFFICIENCY : <u>1.3 E-2</u> ↓ EFFICIENCY ONE SIGMA : <u> </u> ↓ <u>PEAK 3</u> ↓ MEASURE EFFICIENCY (NO) : <u>NO</u> ↓ ENERGY : <u>200</u> ↓ EFFICIENCY : <u>9.6 E-3</u> ↓ EFFICIENCY ONE SIGMA : <u> </u> ↓ SYSTEM EFFICIENCY COEFFICIENTS, PART 1 $\text{LOG (EFF)} = -4.235062\text{E}+01 + 1.563251\text{E}+01 * \text{LOG (E)} - 1.607334\text{E}+00 * \text{LOG (E)}^2$ { <u>PEAK 14</u> MEASURE EFFICIENCY (NO) : <u>NO</u> ↓ ENERGY : <u>1173.21</u> ↓ EFFICIENCY : <u>1.7 E-3</u> ↓ EFFICIENCY ONE SIGMA : <u> </u> ↓ <u>PEAK 15</u> ↓ MEASURE EFFICIENCY (NO) : <u>NO</u> ↓ ENERGY : <u>1332.46</u> ↓ EFFICIENCY : <u>1.5 E-3</u> ↓ EFFICIENCY ONE SIGMA : <u> </u> ↓ SYSTEM EFFICIENCY COEFFICIENTS, PART 2 $\text{LOG (EFF)} = 2.707484\text{E}+01 - 2.191184\text{E}+01 * \text{LOG (E)} + 5.965384\text{E}+00 * \text{LOG (E)}^2$ $- 7.336255\text{E}-01 * \text{LOG (E)}^3 + 3.303095\text{E}-02 * \text{LOG (E)}^4$	⑱ NかNOをタイプすると外部から全て入力 YかYESをタイプするとMCAからのピークを使う。 ⑳ エネルギー ㉑ 計数効率曲線から選択したエネルギーにおける計数効率 ㉒ そのまま ↓ ㉓ ⑱～㉒を⑰で入力したポイント数だけくりかえす。

操 作	備 考
⑳ CAL> <u>EX</u> ↵	㉔, ㉕で入力したポイント数だけ 入力終了するとCAL>とタイプ されEXとタイプし計数効率入力 終了。

5.3.3 排水試料データの解析手順

操 作	備 考
排水試料の測定および転送は、前章の5.3.1までと同様の操作なのでここではデータ解析操作について述べる。 1. 新しいフロッピーディスクettenを用意しディスクettenにフォーマットする。 2. フォーマットするディスクettenをフロッピーディスク (DY0 or DY1) に入れる。 3. (ポイント) の後に <u>R</u> <u>FORMAT</u> とタイプし <u>RETURN</u> を押す。下記の様にプリントアウトされる。についてタイプする。 <u>*DY1:</u> <u>↓</u> DY1:/FORMAT-Are you sure? <u>Y</u> <u>↓</u> (?)FORMAT-I-Formatting complete <u>*C</u> (<u>CTRL</u> を押したまま <u>C</u> を押す) <u>•INIT</u> <u>DY1:</u> <u>↓</u> DY1:/Inititalize; Are you sure? <u>Y</u> <u>↓</u> <u>•DIR</u> <u>DY1:</u> <u>↓</u> 01-APR-84 0 Files, 0 Blocks 974 Free blocks 4. の後に <u>ASS</u> <u>DY1</u> <u>SP0</u> とタイプし <u>RETURN</u> を押す。 5. の後に <u>LOAD</u> <u>DY1:</u> とタイプし <u>RETURN</u> を押す。 6. データの転送プログラム • の後に <u>RUN</u> <u>ANALYZ</u> とタイプし <u>RETURN</u> を押すと下記の様にプリントアウトするのでタイプする。 <u>•RUN</u> <u>ANALYZ</u> <u>↓</u> ANALYZ -- Version 2.07 PNC TOKAI Batch file (Name, 0=NONE) (0): <u>↓</u> <u>RETURN</u> を押すと ANL> とプリントアウトしてくる。	1. フロッピーディスクettenのフォーマット 2. 以下の操作はディスク右側 (DY1) として操作する。 <u>↓</u> そのまま 押す。

操 作	備 考
① ANL>TR ↓ TRANSFER A SPECTRUM FROM MCA TO MASS STORAGE	① データの転送
② SPECTRUM FILE NUMBER: _____ ↓	② 1～9999までのファイル ナンバー
③ SAMPLE DESCRIPTION: _____ ↓	③ サンプル名
④ USER IDENTIFICATION: _____ ↓	④ サンプル名
⑤ DIMENSIONAL UNITS OF SAMPLE: _____ ↓	⑤ 4文字以内で、単位
⑥ SIZE OF SAMPLE IN: _____ ↓	⑥ サンプルの容量
⑦ UNITS CONVERSION FACTOR (1.0): _____ ↓	⑦ そのまま ↓
⑧ MCA UNIT NUMBER (1): _____ ↓	⑧ そのまま ↓
⑨ ADC UNIT NUMBER (1.0): _____ ↓	⑨ ADC ナンバー
⑩ MCA MEMORY REGION (FULL): _____ ↓	⑩ そのまま ↓
⑪ NUMBER OF CHANNELS IN REGION (4096): _____ ↓	⑪ 検出器No.1～3は4096 No.4は2048をタイプ
⑫ DETECTOR NUMBER (1): _____ ↓	⑫ 検出器ナンバー
⑬ GEOMETRY NUMBER (1): _____ ↓	⑬ サンプル容量に相当するジ オメトリナンバー
⑭ DATE SPECTRUM COLLECTED: <u>01-APR-84</u> ↓	⑭ 測定年・月・日, dd -mmm -yy
⑮ TIME COLLECT STARTED: <u>13:00</u> ↓	⑮ 測定時刻, 時:分, hh : mm
⑯ DECAY TIME: <u>0</u> ↓ DATA TRANSFER COMPLETE ②～⑯まで入力し, しばらくするとANL>とプリ ントアウトされデータ転送終了。	⑯ 0をタイプ
(転送したデータの解析)	
7. ANL>SI ↓ ERROR QUOTATION (1.00) SIGMA: _____ ↓	7. 誤差範囲の決定 シグマ値を入力
8. ANL>SE ↓ ENTER ANALYSIS LIBRARY NUMBER: _____ ↓	8. ライブラリーの決定 ライブラリー番号を入力
9. ANL>CH ↓	9. ピークエネルギーのチェック
10. ANL>MD ↓ ① MCA UNIT NUMBER (1): _____ ↓	10. 最小検出限界値の解析 ① 0をタイプすると転送したデ ータの解析, それ以外の数字

操 作	備 考
② SPECTRUM FILE NUMBER : _____)	は画面上の解析, ここでは転送したデータの解析操作
③ NUMBER OF CHANNELS IN REGION (4096) : _____)	② 転送した時のファイルナンバー ③ 検出器No.1～3はそのまま) No.4は2048をタイプし)

6. 計 算

光電ピーク法による核種定量

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 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ 又は $\mu\text{Ci}/\text{サンプル}$) は次式によって求める。

$$C = \frac{NP}{3.7 \times 10^4 \cdot \epsilon_{\text{peak}} \cdot \eta \cdot M} \quad (1)$$

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 η : 着目したガンマ線の放出割合 (表-2 参照)M : 試料の体積 (cm^3 又は試料)

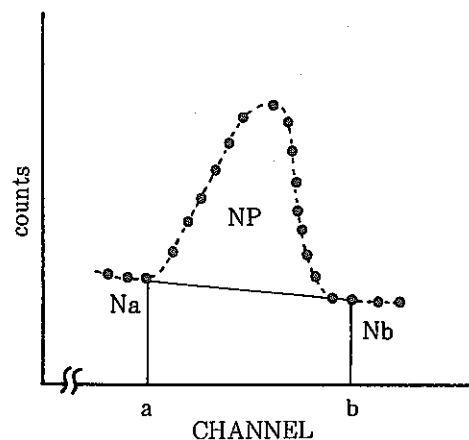
なお, 正味のピーク部分の計数率NPは(2)式を用いるが, そのピーク境界チャンネルは低エネルギー側については計数値が上がり始める1つ手前のチャンネルを, 高エネルギー側については計数値が次のチャンネルの計数値とほぼ等しくなるチャンネルを採用するものとする。計数値が小さくてその変動が激しくピーク境界が上記の方法で決めにくい場合には, 半値幅の約1.5倍に相当するチャンネル数をピークチャンネルより差し引いた (高エネルギー側境界の場合は「加えた」) 整数チャンネルをピーク境界とする。

NPは以下のように求めるものとする。

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

ここで,

- N_i : i チャンネルの計数值
- 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)
- N_a : a チャンネルのカウント数
- N_b : b チャンネルのカウント数



3) NP の標準偏差 σ_{NP} は次のように表わされる。

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

従って核種濃度 C の標準偏差 σ_C は,

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

もしバックグラウ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。バックグラウ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,

$$C = \frac{NP - NP_{B.G.}}{3.7 \times 10^4 \cdot \epsilon_{peak} \cdot \eta \cdot M} \quad (5)$$

その標準偏差 σ_C は,

$$\sigma_C = \frac{1}{3.7 \times 10^4 \cdot \epsilon_{peak} \cdot \eta \cdot M} \cdot \sqrt{\sigma_{NP}^2 + \sigma_{NP(B.G.)}^2} \quad (6)$$

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

7. その他

7-1 Back UP Copy の方法

① フォートラン-IVで使用されているプログラム項目

*. SYS	*. COM	*. SAV	*. FOR	*. MAC
*. INL	*. SML	*. OBJ	*. BAC	*. VER
*. CPI	*. HLP	*. FOR	*. SPC	*. DAA
*. LIB	*. SFS	*. TXT	*. ANO	*. NEW
*. FTB	*. RT	*. FTN	*. CPF	*. CDF
*. LST	*. DIR	*. MAP		

以上 28 種類のプログラムがある。

② フロッピー ⇨ ディスクヘシステムファイルを copy

(i) copy するプログラムを TTY にプリントさせない時の操作法

```
• copy / SYS / NOQUE □ DY0 : *. SYS □ DL0 : *. SYS ↓
```

(ii) copy するプログラムを TTY にプリントさせる時の操作法

```
• copy ↓
  From (?) DY0 : *. SYS ↓
  TO   (?) DL0 : *. SYS ↓
```

Files copied :

→ この文字がプリントされると copy を開始する。

copy 終了後 ピリオド (・) がプリントされてくるので引き続き

```
• copy / BOOT □ DL0 : DLMNSJ. SYS □ DL0 : *. * ↓
• BOOT □ DL0 : ↓
  RT - 11 SJ □ (S) V03B - 00D {ここまでプリントしてくると DLO のディスク
  ・                             は BOOT 可能となる。
```

③ ディスク ⇨ フロッピーヘシステムファイルを copy

(i) copy するプログラムを TTY にプリントさせない時の操作法

```
• copy / SYS / NOQUE □ DL : *. SYS □ DY0 : *. SYS ↓
```

(ii) copy するプログラムを TTY にプリントする時の操作

```

• copy / SYS ↓
From (?) DL0 : *. SYS ↓
TO   (?) DY0 : *. SYS ↓

```

Files copied :

→ この文字がプリントされると copy を開始する。

copy 終了後 ピリオド(・)がプリントされてくるので引き続き

```

• copy / BOOT □ DY0 : DYMNSJ. SYS □ DY0 : *. * ↓
• BOOT □ DY0 ↓
RT-11 SJ □ (S) V03B-00D } ここまでプリントしてくると DY0 のディス
                          } ケットは BOOT 可能となる。

```

システムファイルの copy が完了したら、次に各プログラム（最初に書いてある *.SYS を除く 6 種類）を copy する。順序は自由である。

④ フロッピー ⇨ ディスクへ copy

```

• copy / SYS ↓
From (?) DY0 : *. COM ↓
TO   (?) DL0 : *. COM ↓

```

Files copied :

→ この文字がプリントされると copy を開始する。

copy 終了後ピリオド(・)がプリントされるので引き続き他のプログラムを copy する。操作は上記のとおり行いが、*.COM の部分を変えるだけである。

⑤ ディスク ⇨ フロッピーへ copy

```

• copy / SYS ↓
From (?) DL0 : *. COM ↓
TO   (?) DY0 : *. COM ↓

```

Files copied :

→ この文字がプリントされると copy を開始する。

copy 終了後、ピリオド(・)がプリントされるので引き続き他のプログラムを copy する。操作は上記のとおり行いが、*.COM の部分を変えるだけである。

(注) フロッピー ⇨ ディスクに copy する際、フロッピーの方に複数のプログラムが入っていてそれらを全て copy する場合は下記のとおり操作をすること。

```

• copy / SYS ↵
From (?) DY0 : * . * ↵
TO   (?) DL0 : * . * ↵

```

Files copied :

↳ copy 開始

但し、ディスク ⇨ フロッピの場合、上記の操作では、ディスク内プログラムの全てが copy されるので注意すること。

以上でフロッピ ⇨ ディスク及びディスク ⇨ フロッピへのプログラム copy は完了である。

7.2 フロッピ及びカートリッジに完全にプログラムが copy されているかを確認する場合の操作法

① フロッピ内のプログラム copy の確認

```

• DIR □ DY0 : ↵

```

この後、copy したプログラムが TTY にプリントされれば、copy 完了である。

もし、下記のようにプリントされれば再度 copy する。

```

• Files, 0 blocks
974 Free blocks

```

② ディスク内のプログラム copy の確認

```

• DIR / COLUMNS : 4 □ DL : ↵

```

この際、copy したプログラムが TTY にプリントされれば copy 完了である。

7.3 各プログラム項目中のファイルを copy する場合

① フロッピ ⇨ ディスクへ copy

```

• copy ↵
From (?) DY0 : ANALYZ • CPF ↵
TO   (?) DL0 : * . * ↵

```

ANALYZ については copy したいファイル名によって変わる。

② ディスク⇨フロッピへ copy

• copy ↓
From (?) DL0 : ANALYZ . CPF ↓ ANALYZ については, copy し
TO (?) DY0 : *. * ↓ たいファイル名によって変わる。

③ ディスク⇨フロッピへ copy

• COPY ⇨ SD *** SPC ⇨ DY0 : ↓
Files copied :
以上の様にタイプされ SD *** SPC のイニシャライズの付いた解析データはコピーできる。

7.4 各プログラム項目中のファイルを削除する場合

① フロッピ中のファイル

• DEL / SYS ⇨ DY0 : DLMNFB . SYS ↓
Files deleted :
DY0 : DLMNFB . SYS ? とタイプされたら YES 又は NO を入れる。

この場合, 削除したいファイルが DLMNFB なので YES (または Y だけでもよい) と押す。これで DLMNFB というファイルは削除される。他のファイルもファイル名を変えれば, この操作で削除できる。

(注) 上記の操作で DY0 ⇒ DLO タイプするとカートリッジディスクも削除する。

(注) 上記の操作により削除が行なわれたが, 空いたスペースを埋める為に以下の操作を行なう。

• SQ ⇨ DY0 : ↓

7.5 フロッピのエリア (Free brocks) にまだ余裕があり, ファイルを入れる場合の操作法

① ディスク⇨フロッピへ copy

• copy / NOREPLACE ⇨ DL0 : *. CPF ⇨ DY0 : *. * ↓

Files copied :

?PIP-W- Output file found, no operation performed DL: SETROI. CPF
 ?PIP-W- Output file found, no operation performed DL: GETBNM. CPF
 ?PIP-W- Output file found, no operation performed DL: MSAVER. CPF
 ?PIP-W- Output file found, no operation performed DL: GETBAK. CPF
 ?PIP-W- Output file found, no operation performed DL: MCAIN. CPF
 ?PIP-W- Output file found, no operation performed DL: ANALBM. CPF
 ?PIP-W- Output file found, no operation performed DL: GIDES. CPF
 ?PIP-W- Output file found, no operation performed DL: PANDA. CPF

(先に copy されているファイル)

上記の文字が TTY にプリントされ引き続き copy したいファイルがプリントされる。

7.6 フロッピファイルのフォーマット操作

- ① フロッピファイルにデータやプログラム等を入力又は copy する場合、フロッピファイル
をフォーマットしなければならない。そのため、以下の操作を行う。

• R FORMAT ↓

* DY0 : ↓

DY0: /FORMAT-Are yow sure? YES (又は Y) ↓

(?) FORMAT-I-Formatting complete

* ^C (CTR キーを押したまま □ キーを押す)

• INIT DY0 : ↓

DY0: /Initialize ; are yow sure? YES (又は Y) ↓

• DIR DY0 : ↓

13-Feb-81

0 Files, 0 Blocks

974 Free blocks

} この文字がタイプされればフォーマット
完了。

(注) このマニュアルではフロッピディケットは、DY0 を使っているが DY1 を使用する
時は DY0 を DY1 におき換えて操作すればよい。

7.7 プログラムの転送 (BACK UP COPY)

- ① フロッピーディスクからカートリッジディスクへの COPY

• COPY DL : *. SYS DY0 :

- ② カートリッジディスクからフロッピーディスクへの COPY

• COPY DY0 : *. SYS DL

<注>。上記 1. および 2. の _____ については、プログラムの種類により変わる。

○フロッピーディスクは、DY0を使用していることを仮定して述べているので注意すること。

③ BOOTABLE COPY

フロッピーディスクからカートリッジディスクへCOPYする場合

○フロッピーディスクにBOOTABLE VOLUMEのフロッピーディスクを入れて下記の操作を行なう。

・COPY/BOOT

From ? DY0 : *.*

TO ? LL : *.*

又は,

・COPY/BOOT □ DY0:DYMNFS. SYS □ DY0:*. *

④ カートリッジディスク中のプログラムをLIST UP させる。

・DIR/COLUMNS : 4 □ DL

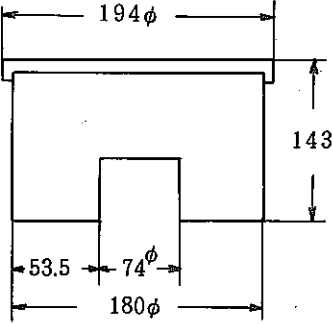
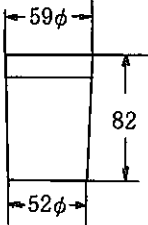
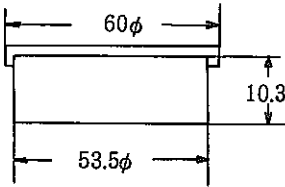
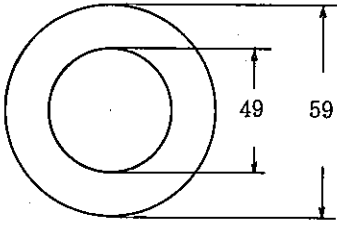
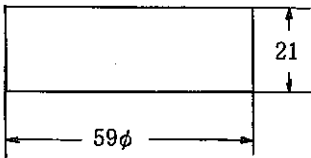
(注) デックライタ：操作中押しまちがいをした場合は、DELETE キーを押し、正しい項目を押す。

7.8 カートリッジディスク中のプログラムが故障しているか調査方法

・DIR/BAD/FILES □ DL :

—— の所をDYをタイプすればフロッピーディスクのプログラムが故障しているか調査できる。

表 - 1 ジオメトリ一覧表

容 器 名	寸 法	ジオメトリ番号
マンネリ容器 2000 cm ³		検出器No 1, No 2 は 3 に設定
プラスチック容器 50 cm ³		検出器No 1, No 2 は 2 に設定 検出器No 3 は 1 に設 定
2 インチプラ缶		検出器No 1, No 2 は 1 に設定 検出器No 3 は 2 に設 定 検出器No 4 は 1 な設 定(対象核種 ¹²⁹ I)
チャコールフィルター CP-20		検出器No 3 は 3 に設 定 検出器No 4 は 2 に設 定
チャコールカートリッジ CHC-50		検出器No 1, No 2 は 4 に設定 検出器No 3 は 4 に設 定 検出器No 4 は 3 に設 定

単位: mm

表2 主な核種のエネルギー一覧表

核 種	主なエネルギー keV (%)	半 減 期
⁶⁰ Co	1173.2 (100), 1332.5 (100)	5.272y
⁸⁵ Zr	756.7 (54.6), 724.2 (44.2)	64.98d
⁹⁵ Nb	765.8 (99.8)	34.97d
¹⁰³ Ru	497.1 (86.4), 610.3 (5.4)	39.35d
¹⁰⁶ Rh	622.2 (9.8), 1050.5 (1.6)	29.81s
¹³¹ I	364.5 (81.1), 637.0 (7.3) 284.3 (6.1)	8.04d
¹³⁴ Cs	604.7 (97.6), 795.8 (85.4) 569.3 (15.4), 801.8 (8.9) 563.3 (8.4)	2.062y
¹³⁷ Cs(^{137m} Ba)	661.6 (90.0)	30.17y
¹⁴¹ Ce	145.4 (48.4), Pr KX-ray	32.55d
¹⁴⁴ Ce	133.5 (11.1), 80.11 (1.1), Pr KX-ray	284.5d
¹²⁵ Sb	428.0 (30.1), 600.8 (18.0) 636.2 (11.6), 463.5 (10.5)	2.712y
¹²⁹ I	39.57 (7.5), Xe KX-ray	1.57 × 10 ⁷ y

(Table of Isotopes 1978年)

表-3 RUN CALIB

RUN CALIB とタイプすると CAL> — と出力される — の所に
使用したい解析オプションを入力したのちレポートオプションを入
力する。

	略号	プログラム名	内 容
解 析 オ プ シ ョ ン	EN	ENERGY	エネルギー校正
	EF	EFFICIENCY	効率校正
	EX	EXIT	CALプログラムの終了
	FA	FACILITY	ファシリティ・ヘッダー変更
	IN	INIT	デフォルトパラメータの設定
	SA	SAVE	新しいデフォルトパラメータのセーブ
	LI	LIST	オプションのリスト
	RO	ROUTE	指定デバイスへの出力
	RE	RETRIEVE	ディスクからMCAにスペクトルを転送
	TR	TRANSFER	MCAからディスクへのスペクトルを転送

表-4 RUN ANALYZ

RUN ANALYZ とタイプすると ANL > ____ と出力される ____ の所に使用
したい解析オプションを入力したのちレポートオプションを入力する。

			レポ ー ト オ プ シ ョ ン							
			PE	PEAK	QU	QUAN	LL	LLD	MD	MDA
解 析 オ プ シ ョ ン	CH	CHECK	(使用できない)		ピークエネルギー のチェック	(使用できない)		ピークエネルギー のチェック		
	SU	SUBTRACT			バックグラウンド減算			バックグラウンド減算		
	EX	EXIT	ANL プログラムの終了							
	HE	HELP	HELP テキストのプリント							
	IN	INIT	デフォールト ・パラメータの決定							
	KE	KEEP	解析結果のセーブ							
	LI	LIST	現在のデフォルト・パラメータのリスト							
	LO	LOG	バッチモードで使われるデバイスの変更							
	RO	ROUTE	出力デバイスの指定							
	SA	SAVE	新しいデフォルト・パラメータのセーブ							
SE	SELECT	解析ライブラリーの選択								
SI	SIGMA	誤差範囲シグマの決定								
デ ー タ 操 作	CO	COLLECT	MCA のデータ収集開始							
	TR	TRANSFER	MCA から各ディスクへのスペクトル転送 (カートリッジディスク、フロッピーディスクへの転送)							
バ ッ チ 手 順	BA	BATCH	バッチファイルの作成 (使用する解析オプション及びデータ操作オプションを実行する順に入力すると自動的に解析される)							
	DO	DO	バッチファイルの実行							
	EX	EXIT	バッチファイルの終了とモニターの復帰							
	ST	STOP	バッチファイルの終了							

表-5 そ の 他

下記に示すプログラムはRUN □ Plogram で実行できる。

プログラム名	内 容
ANEDIT	QUANやMDAの中で使用されるライブラリーのリストや編集
PKEDIT	PEAKの中で使用されるライブラリーのリストや編集
EFFCOM	効率とエネルギーの計算の実行, 効率とエネルギーのグラフの作成
SPCLST	スペクトルファイルのヘッダー表示, パルス波高データまた解析結果のリスト
BTEDIT	バッチファイルのリストを編集
SYSNUM	システムパラメータファイルの編集
PLTCLB	効率曲線プロット
EDTHED	データファイルヘッダー部一部修正
DIRSPC	データファイルヘッダー部リスティング
ANAAUT	サンプルチェンジャー使用解析プログラム

サンプルチェンジャー使用時のバッチファイル名

SCAUTO	IN	CO	SE	TR
SAAUT	CO	SI	SE	LLD TR
SAAUT 2	CO	TR		

8. 点 検

1) 日常点検

- (1) エネルギー校正点検を随時行う。

2) 定期点検

- (1) 3ヶ月に一度、効率校正、分解能等の点検を行う（表－6）。
- (2) 1年に一度、検出器、アンプ類の性能点検を行う。

課 長	係 長	担当者

表 - 6 γ 線自動解析装置の点検表

検出器				
項目				
モ ジ ュ ー ル	A M P	型式： COARSE GAIN : FINE GAIN : BLR RATE : DELAY : SHAPING TIME : μ Sec INPUT MODE : OUTPUT MODE :		
	H V	型式： 印加電圧： V		
	検 出 器 性 能	保守点検結果 (回/y) 点検日；昭和 年 月 日 納入検査結果		
		相対効率：	相対効率：	
ピーク／コンプトン比：		ピーク／コンプトン比：		
	分解能：	分解能：		
校 正	線 源		定期自主検査結果 (1 回 / 3 ヶ月) 点検日；昭和 年 月 日	
			入 力	出 力
		強 度 (μ Ci)		
		エネルギー (keV)		
		計数効率 (%)		
		強 度 (μ Ci)		
		エネルギー (keV)		
		計数効率 (%)		
		強 度 (μ Ci)		
		エネルギー (keV)		
		計数効率 (%)		
		強 度 (μ Ci)		
	エネルギー (keV)			
	計数効率 (%)			
備 考	CROSSOVER ENERGY :			

液体シンチレーション計数装置

1. 要 旨

本法は再処理海洋放出排水中のトリチウム、ストロンチウム-89, 90, および排気中のトリチウムを定量するために使用する液体シンチレーションカウンターの操作方法である。

2. 適用範囲および精度

本法は排気, 排水中のトリチウムおよび排水中のストロンチウム分析に適用し, 下記の測定条件のとき信頼度 99.73 %の精度である。

核 種	供試量 (cm ³)	シンチレータ (cm ³)	測定時間 (分)	検出限界値 (μCi/cm ³)
³ H	1	15	10	1×10^{-4}
⁸⁹ Sr	200	10	100	6×10^{-8}
⁹⁰ Sr	200	10	100	3×10^{-8}

3. 装置の仕様

3.1 仕様

- (1) マイクロプロセッサ制御方式
- (2) 300 サンプル, マルチユーザー方式
- (3) H# (Hナンバー) クエンチ検出方式
- (4) 自動クエンチ補正方式 (AQC)
- (5) データ出力モード
 - 1) CPM
 - 2) 総カウント
 - 3) CPMでの %バウンド
 - 4) 単一核種のDPM
 - 5) 二重標式核種のDPM
 - 6) デジタルインテグレーション (カラムクロマトサンプルのヒストグラム作成)
- (6) 最大計数率

³ H	5.6×10^6	CPM
¹⁴ C	5.6×10^6	CPM
³² P	1.0×10^6	CPM

(7) 計数効率

 ^3H に対して63%以上 ^{14}C に対して95%以上

(8) 寸法および重量

- ・ 巾 1194 mm
- ・ 奥行 838 mm
- ・ 高さ 1448 mm
- ・ 重量

本体 386 kg

遮蔽体 104 kg

3.2 操作パネル

(A) グラフィックディスプレイ (B) データ入力キーボード (C) ファンクションキーボード

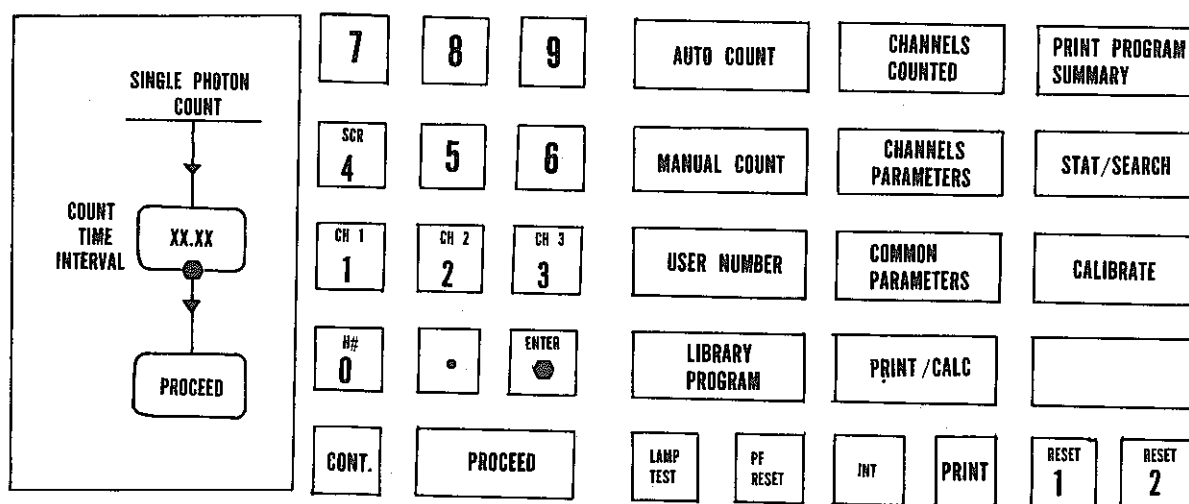


図1 操作パネル

(A) グラフィックディスプレイ

(C)で選択したファンクションによってプログラムインストラクションが現れ(B)によるデータ入力の方法を指示する。

(B) データ入力キーボード

(C)で選択したファンクションのデータをコンピュータに入力する。インストラクション中の●はキーボードの **ENTER** を表している。

(C) ファンクションキーボード

プログラム変更や装置の操作のためのファンクション。

4. ライブラリープログラム (Library Programs) とユーザーナンバー (User Number)

本装置が持つライブラリープログラムは10種類あり、それぞれに独自のパラメータの組合せである。ライブラリープログラムの内容を10. ライブラリープログラムに示す。

また パラメータは

1) コモンパラメータ

- ・ Hナンバー
- ・ 測定チャンネル
- ・ サンプルリピート
- ・ グループリピート
- ・ SCR
- ・ AQC
- ・ RCM
- ・ CPM/Counts/%Bound
- ・ プリセットタイム etc

2) チャンネルパラメータ

- ・ プリセットエラー
- ・ バックグラウンド減算
- ・ バックグラウンドエラー
- ・ 各チャンネルのディスクリミネータ設定 etc.

の2つのカテゴリーに分けられている。

ライブラリープログラムとライブラリープログラムのパラメータを任意に変更して編集したプログラムはユーザーナンバー部分に転送し登録できる。一度、プログラムナンバーが特定のユーザーナンバーに転送されると、コマンドタワーにユーザーナンバーを表示することによりプログラムを呼び出すことができる。またセカンドコマンドタワーを付加することによりプリセットタイムとプリセットエラーを簡単に変更することができる。

ライブラリープログラムとユーザーナンバーの関係を図2, セカンドコマンドタワーのコード番号とその内容を表1に示す

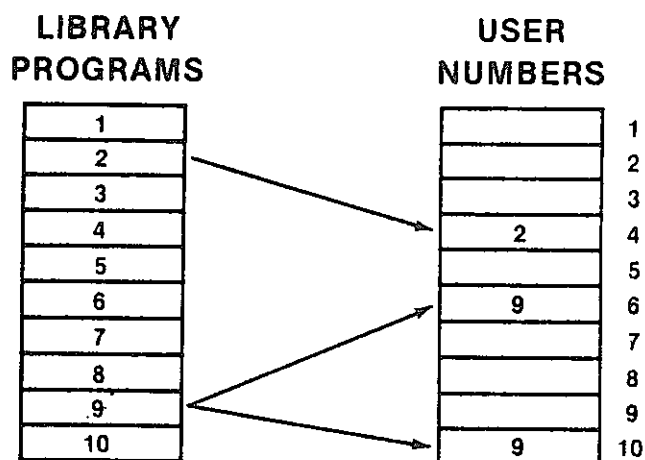


図2 ライブラリープログラムとユーザーナンバーの関係図

表1 セカンドコマンドタワーによるプログラム変更内容

TOWER CODE	PRESET TIME	PRESET ERROR
1	0.5 MIN	2 %
2	1.0 MIN	2 %
3	2.0 MIN	2 %
4	5.0 MIN	2 %
5	10.0 MIN	2 %
6	0.1 MIN	1 %
7	1.0 MIN	1 %
8	2.0 MIN	1 %
9	5.0 MIN	1 %
10	10.0 MIN	1 %
11	2.0 MIN	0.5 %
12	5.0 MIN	0.5 %
13	0.1 MIN	2 %
14	20 MIN	2 %
15	50 MIN	2 %

5. 測定操作

あらかじめ必要なプログラムが完了している場合の測定操作について述べる。プログラムの変更が必要な場合は、6. プログラムの編集 を参考に編集し、測定操作を行う。

5.1 自動操作 (AUTO) で測定する場合

操 作	備 考
1) コマンドタワーのコード番号を希望する測定条件の USER NO (1~10) に設定する。	
2) WAITING FOR COMMAND インジケータが点灯していることを確認する。	2) 既に AUTO で装置を使用している場合はサンプルチェンジャー上のストップタワーをとりのぞき、その後の空いている位置にコマンドタワー、試料、ストップタワーをセットする。操作パネルには一切触れる必要がない。
3) サンプルチェンジャーにコマンドタワーをセットする。	
4) 測定時間を変更する必要がある場合は、セカンドタワープログラミングの表 (表 1) から希望する測定時間とプリセットエラーを選び、そのコード番号に 2 番目のコマンドタワーを調整し、最初のコマンドタワーの次にセットする。	
5) その後に、試料を並べ最後に、ストップタワーをセットする。	5) このストップタワーから後の試料は測定しない。全ての測定が終了した後にサンプルチェンジャーが無意味に空転して、故障の原因となることを防止するために必ずセットすること。
6) AUTO COUNT キーを押し、測定を開始する。	6) 測定途中で停止させたい場合は PRINT キーか RESET 1 , RESET 2 キー (2つ同時) を押す。

操 作	備 考
	PRINT : 測定を中断し、それまでに蓄積されたデータがプリントアウトされる。プリントアウト後、ユーザーナンバーに指定されたプログラムにそって次の試料の測定が再開される。 RESET 1 RESET 2 : 2つのキーを同時に押すことにより測定を停止する。(データプリントは行なわない)

5.2 手動操作 (MANUAL) で測定する場合

操 作	備 考
1) WAITING FOR COMMAND インジケータが点灯していることを確認する。 2) サンプルチェンジャーの空いている位置に試料を置く。 3) 手動試料交換ボタンを操作して試料を検出部に降す。 4) USER NUMBER キーを押す。 質問に答えて希望のユーザーナンバーを入力する。 5) 測定パラメータを変更したいときは操作パネルのファンクションキーボードで所定の手順に従って測定パラメータを変更する。 6) MANUAL COUNT キーを押す。	4) グラフィックディスプレイ上にそのときのライブラリープログラムの内容が表示されるか、LIBRARY #X EDITEDの表示がされる。 5) プログラムの変更は 6. プログラムの編集 を参照すること。 6) 直ちに測定が開始される。

6. プログラムの編集

6.1 測定プログラムの編集

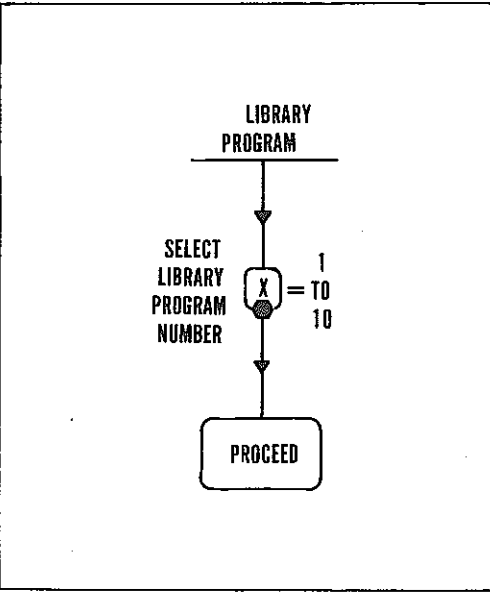
各ライブラリープログラムのコモンパラメータとチャンネルパラメータを変更することにより独自の測定プログラムを編集することが可能である。

(1) ユーザーナンバーの指定

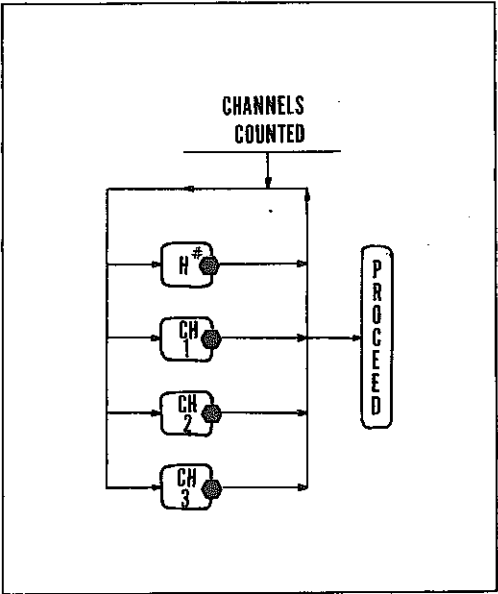
操 作	備 考
1) WAITING FOR COMMAND インジケータが点燈していることを確認する。 2) USER NUMBER キーを押し、グラフィックディスプレイ上にフローダイアグラム # 1 が表示されたことを確認後、未登録の任意のユーザーナンバーを入力する。 <pre> graph LR A[USER NUMBER] --> B[CH1 1] B --> C[ENTER ●] C --> D[PROCEED] </pre>	2) フローダイアグラム # 1 <pre> graph TD A[USER NUMBER] --> B[SELECT USER NUMBER X = TO 0 10] B --> C[PROCEED] </pre>

(2) ライブラリープログラムの選択

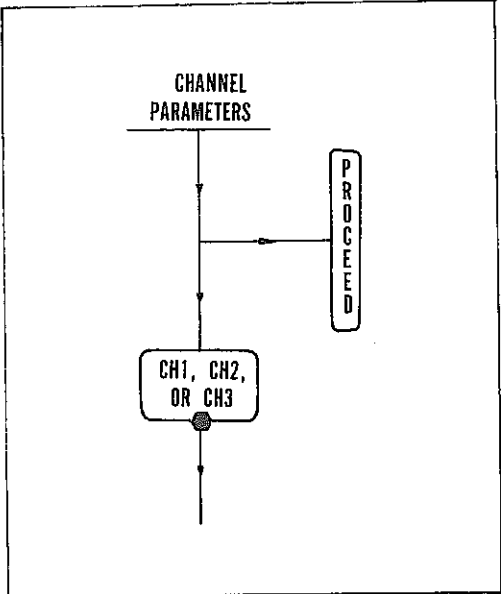
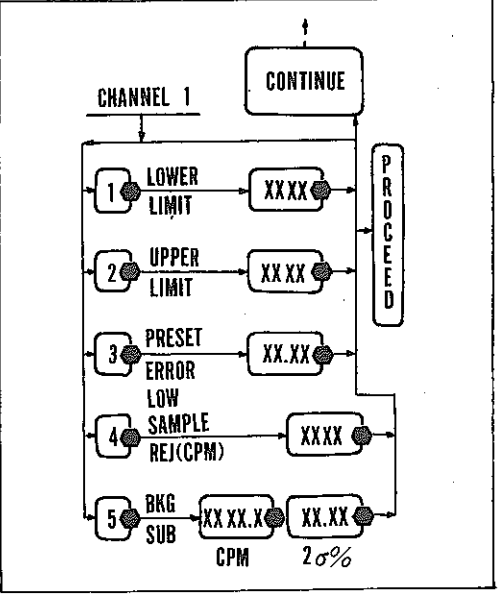
操 作	備 考
1) WAITING FOR COMMAND インジケータが点燈していることを確認する。	

操 作	備 考
2) LIBRARY PROGRAM キーを押しグラフィックディスプレイ上にフローダイアグラム#2が表示されたことを確認後、必要なライブラリープログラムナンバー (1~10)を入力し、ライブラリープログラムを指定する。 プログラムのパラメーターに変更がなければ6)に移り、DPM演算プログラムを編集する。 <pre> graph LR A[LIBRARY PROGRAM] --> B[CH1 1] B --> C[ENTER] C --> D[PROCEED] </pre>	2) フローダイアグラム #2  <pre> graph TD A[LIBRARY PROGRAM] --> B[SELECT LIBRARY PROGRAM NUMBER] B --> C[X = TO 10] C --> D[PROCEED] </pre>

(3) 測定チャンネルの設定

操 作	備 考
1) WAITING FOR COMMAND インジケータが点燈していることを確認する。 2) CHANNELS COUNTED キーを押し、グラフィックディスプレイ上にフローダイアグラム# 3が表示されたことを確認する。 もし、編集するプログラムにHナンバーによるクエンチング補正が必要ならば H# 0 キーを押し入力する。 CHANNELS COUNTED → H# 0 → ENTER 3) 次に設定条件を変更する必要があるチャンネルを指定する。 もしチャンネル1しか必要のない場合は、CH1 , ENTER , PROCEED キーを順に押し入力する。 CH1 → ENTER → PROCEED チャンネル2, あるいはチャンネル3の変更が必要ときには PROCEED キーを押さずに ENTER キーについて CH2 , ENTER , CH3 , ENTER , そして PROCEED キーと入力する。	

(4) チャンネルパラメータの変更

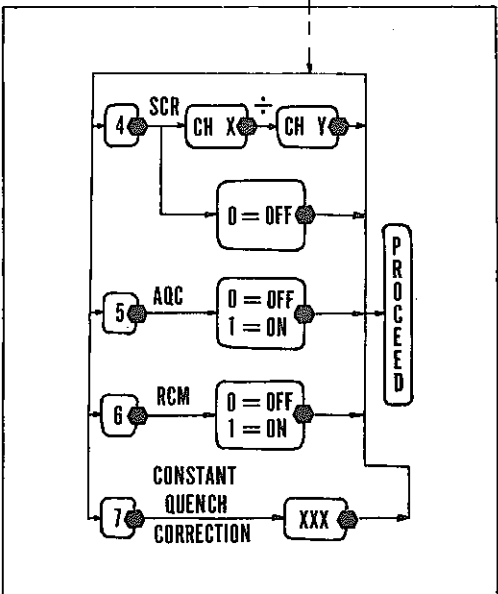
操 作	備 考
1) WAITING FOR COMMAND インジケータが点灯していることを確認する。 2) CHANNEL PARAMETERS キーを押し、グラフィックディスプレイ上にフローダイアグラム #4 が表示されたことを確認する。 チャンネルパラメータを変更する場合は、そのチャンネルを指定する。 CHANNEL PARAMETERS → CH1 1 → ENTER	2) フローダイアグラム #4  <pre> graph TD A[CHANNEL PARAMETERS] --> B{CH1, CH2, OR CH3} B --> C[PROCEED] </pre>
3) グラフィックディスプレイ上にフローダイアグラム #5 が表示される。 ローアーリミット, アッパーリミット, プリセットエラー, ローサンプルリジェクト, バックグラウンド減算値などを変更することができる。 変更するパラメータのナンバーを入力し変更する。 チャンネル2, チャンネル3 に変更がなければ PROCEED キーを押し, (9) コモンパラメータの変更に移る。	3) フローダイアグラム #5  <pre> graph TD A[CHANNEL 1] --> B[1 LOWER LIMIT] B --> C[2 UPPER LIMIT] C --> D[3 PRESET ERROR] D --> E[4 LOW SAMPLE REJ(CPM)] E --> F[5 BKG SUB] F --> G[PROCEED] </pre>

操 作	備 考
CH1 → ENTER → H# 0 → ENTER CH2 → ENTER → 3 9 7 → ENTER CH3 → ENTER → H# 0 • H# 0 H# 0 → ENTER 5 → ENTER → H# 0 • H# 0 → ENTER → ENTER → PROCEED	
4) チャンネル2あるいはチャンネル3のチャンネルパラメータを変更する必要があるときは [CONT] キーを押すことにより、フローダイアグラム#6、#7が表示されるのでチャンネル1と同様にしてチャンネルパラメータを変更する。	4) フローダイアグラム #6 <pre> graph TD CH2[CHANNEL 2] --> P1[1 LOWER LIMIT] P1 --> I1[XXXX] P2[2 UPPER LIMIT] --> I2[XXXX] P3[3 PRESET ERROR LOW] --> I3[XX.XX] P4[4 SAMPLE REJ(CPM)] --> I4[XXXX] P5[5 BKG SUB] --> I5[XXXX.XX] I5 --> I6[XX.XX] I6 --> CPM[CPM] I6 --> SIGMA[2σ%] CONT[CONTINUE] --> P1 I1 --> PROCEED[PROCEED] I2 --> PROCEED I3 --> PROCEED I4 --> PROCEED I5 --> PROCEED I6 --> PROCEED </pre>

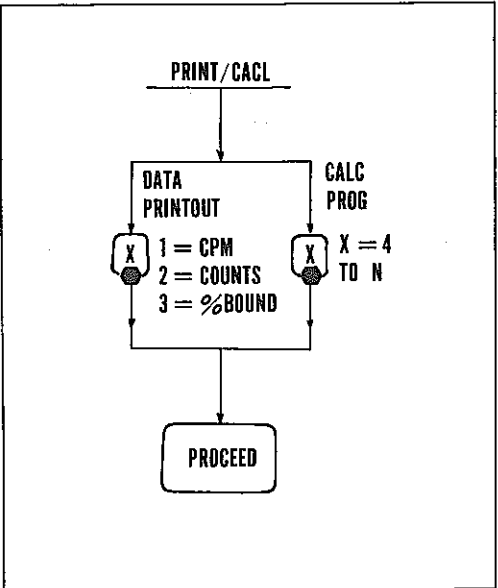
操 作	備 考
	フローダイアグラム #7

(5) コモンパラメータの変更

操 作	備 考
1) WAITING FOR COMMAND インジケータが点燈していることを確認する。 2) COMMON PARAMETERS キーを押し、グラフィックディスプレイ上にフローダイアグラム#8が表示されていることを確認する。 プリセットタイム、各試料の測定回数および測定グループ全体としてのくりかえし測定回数を変更できる。 変更するコモンパラメータのナンバーを入力してパラメータを変更後 CONT. キーを押すとグラフィックディスプレイ上にフローダイアグラム#9が表示される。 <pre> COMMON PARAMETERS → ENTER CH1 → ENTER → CH1 → H#0 H#0 → ENTER </pre>	2) フローダイアグラム #8

操 作	備 考
CH2 → ENTER → CH1 → ENTER CH3 → ENTER → CH1 → ENTER → CONT. 3) SCR (サンプルチャンネル比), AQC (自動クエンチ補正), RCM (ランダムコインシデンスモニター) を変更できる。 変更の必要がなければ PROCEED キーを押し、(6)に移る。 4 → ENTER → H# 0 → ENTER 5 → ENTER → CH1 1 → ENTER 6 → ENTER → H# 0 → ENTER → PROCEED	3) フローダイアグラム # 9 

(6) 演算プログラムの指定

操 作	備 考
1) WAITING FOR COMMAND インジケータが点燈していることを確認する。 2) PRINT/CALC キーを押し、グラフィックディスプレイ上にフローダイアグラム#10が表示されたことを確認する。 フローダイアグラムに従い、測定データをプリントアウトするときの様式 (CPM, COUNTS, %BOUND) を指定する。 また、DPM演算用プログラム、デジタルインテグレーションプログラムの設定もできる。 4. シングルラベルDPM演算プログラム 5. デュアルラベルDPM演算プログラム 6. デジタルインテグレーションプログラム PRINT/CALC → 4 → ENTER → PROCEED	2) フローダイアグラム # 10 

6.2 DPM演算プログラムの編集（再処理排水中のトリチウム分析プログラム）

(1) シングルラベルDPM演算プログラム

6.1 測定プログラムの編集を行うとき、(6)演算プログラムの指定で 4 を入力すると次の質問がテレタイプを通して行なわれる。

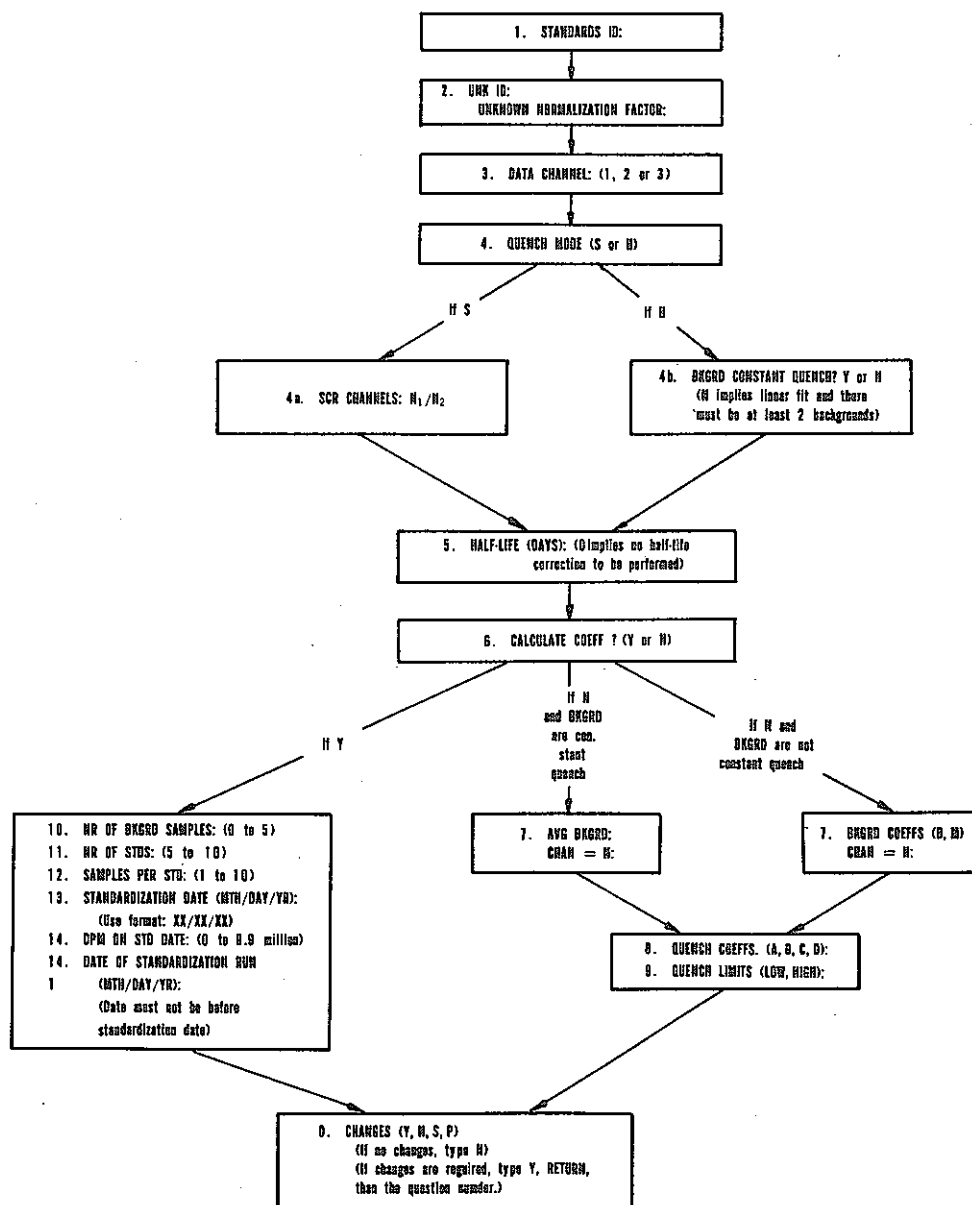
質 問 事 項 と 操 作	備 考
QUESTION 1) STANDARDS ID: このDPM演算プログラムの名称を20文字以内でタイプインする。 STANDARDS ID が必要ないときは何もタイプしないでRETURNキーを押すだけでよい。 2) UNKNOWN ID: UNKNOWN NORMALIZATION FACTOR: UNKNOWN IDは測定試料の確認タイトルであり、STANDARDS IDと同様に20文字以内でタイプする。 次にUNKNOWN NORMALIZATION FACTOR:の質問が現われる。計算されたDPMをある定数で除してDPM/MOL, DPM/cc もしくはキュリー数にしたい場合、割算の分母になる数値を入力する。桁数は7桁まで有効である。何も入力しない場合は単に RETURN するだけでよく、この場合の入力は自動的に1.000000となる。 3) DATA CHANNEL 測定プログラムに設定したチャンネルのうち、クエンチングカーブの作成や未知試料のDPM計算を行なうチャンネルを選択し入力する。	1) テレタイプで必要な文字をタイプした後 RETURN キーを押すことで入力される。 データ処理には無関係。 2) H-3 FROM R-PLANT 1 3) 1

質 問 事 項 と 操 作	備 考
4) QUENCH MODE クエンチモニタリングの方法を指定する。 クエンチモードはSCR (the Sample Channels Ratio サンプルチャンネル比法) か, H# (H-Number, Hナンバー法)のどちらかが選択できるがH#が選択されたときのみ, 自動クエンチング補正が実行される。 SCRを選択するときはS, Hナンバーを選択するときはHとタイプする。	4) H
4a) SCR CHANNELS 3. QUENCH MODEでSCR を選択すると4 a が質問される。 ここでチャンネルレシオをとるチャンネルを入力する。	4a) チャンネル1 / チャンネル2であれば1 / 2 と入力する。
4b) BACKGROUND CONSTANT QUENCH 4. QUENCH MODEでHナンバーを選択すると4 b が質問される。 バックグラウンド試料が1個以上で, サンプル間のクエンチングが10H#以上異なるとき, Hナンバーによるバックグラウンド校正曲線が作成され自動的にバックグラウンドの直線化が行なわれる。 Y (YES) と入力するとすべてのバックグラウンドサンプルが自動的に計数され, 測定値は平均化される。 N (NO) と答えた場合は, バックグラウンドクエンチングカーブに必要なデータが要求される。	4b) Y
5) HALF LIFE (DAYS) クエンチング補正に使用する標準線源の半減期を日数でタイプする。 トリチウムの場合は4492.575日の半減期を持っている。また, もし半減期補正が必要ない場合 (長半減期) ならば0 とタイプする。	5) 4492.575

質 問 事 項 と 操 作	備 考
6) CALCULATE COEFF. ? Y (YES) と入力するとクエンチング補正計算を自動的に実行する。 そして標準線源に関する Question 10 ~ 14 が質問される。 N (NO) と入力した場合はクエンチング補正に関する情報は全て測定者が入力しなければならない。 Question 7 ~ 9 が質問される。	6) Y
7) AVG. BKGRD CHAN #N: (4 b の質問に Y と答えた場合) BKGRD COEFFS (B,M) CHAN #N: (4 b の質問に N と答えた場合) AVG BKGRD CHAN #N: と質問されたら、計数したすべてのチャンネルに対して平均バックグラウンド値をタイプインする。 BKGRD COEFFS(B, M) と質問されたらバックグラウンドクエンチングカーブに関する情報を入力する。 8) QUENCH COEFF (A, B, C, D) クエンチングカーブの多項回帰係数をタイプインする。 方程式 $Y = A + B X + C X^2 + D X^3$ の係数は、A, B, C, D の順でコンマで分けて入力する。 9) QUENCH LIMITS (LOW, HIGH) クエンチングカーブの適用範囲を限定する。最低クエンチングリミットと最高クエンチングリミットを H ナンバーを用いて、コンマで分けて入力する。	7) 18.2

質 問 事 項 と 操 作	備 考
10) NR OF BKGRD SAMPLES 測定するバックグラウンド試料の数を入力する。 (0～5)	
11) NR OF STDS 測定する標準試料の数を入力する。標準試料はク エンチレベルの異なるものを5～10個測定しなけれ ばならない。	
12) SAMPLES PER STD 各標準試料を何回ずつ測定するか指定する。くり 返し測定された測定値は平均化される。	12) 1
13) STANDARDIZATION DATE (MTH/DAY/YR) 標準試料の校正を行なった日付けをMM/DD/YY のフォーマットで入力する。	13) MM/DD/YY
14) DPM ON STD DATE 標準線源に含まれる0から 9.9×10^6 DPMまでのDP M値を入力することができる。	14) 標準試料は全て同じDPM値のRI を含んでいなければならない。
15) DATE ON STANDARDIZATION RUN (MTH/DAY/YR) 測定を行なった日付けをMM/DD/YYのフォーマッ トで入力する。	15) MM/DD/YY
16) CHANGES (Y/N/S/P) Y (YES)と入力すると、QUESTION NUMBER を指定することにより、各パラメータの変更が可能 となる。 N (NO)と入力すると、計算プログラムの設定を 終了させ、全てのパラメータをあらかじめ設定して おいたユーザーナンバーへ転送する。 S (Set up)は、QUESTION 1 から始まる対 話を通して全てのパラメータの変更を連続して行な わせる (すでに設定されていた情報は全て消却される)	

質問事項と操作	備考
P (Print out)は設定した一連の情報をプリントアウトさせ、新めてQUESTION 0 を質問させる。	

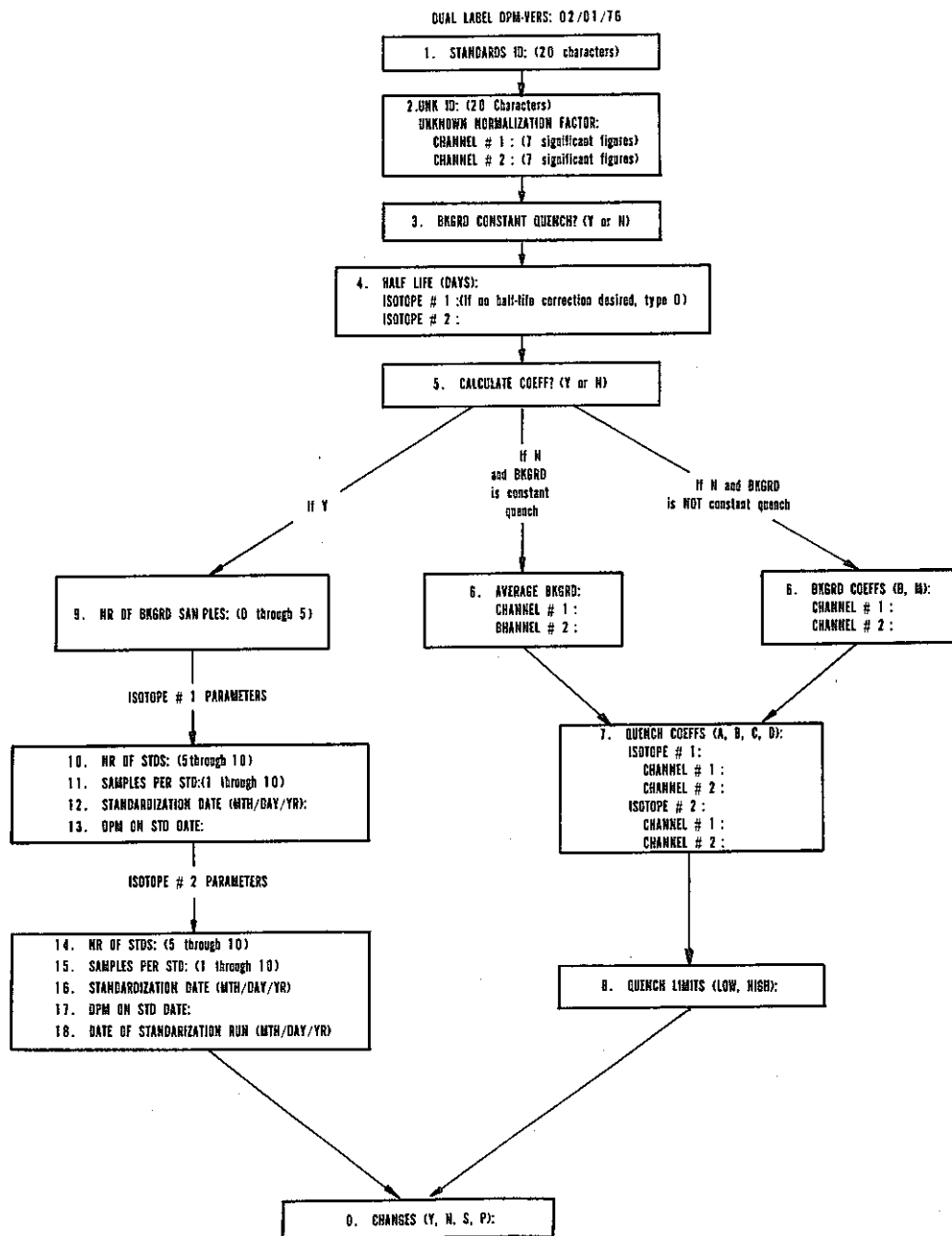


シングルラベルDPM演算プログラムフロシート

(2) デュアルラベルDPM演算プログラム

6.測定プログラムの編集の(6)演算プログラムの指定で [5] を入力するとデュアルラベル演算プログラム編集のための質問がテレタイプを通じて行なわれる。

質問への応答は (1)シングルラベル演算プログラムと同様に行なう。



デュアルラベルDPM演算プログラムフローシート

7. 自動キャリブレーション

装置のウィンドウ計数及びH#が常に最適状態になるよう自動的にキャリブレーションする方法。

(1) 手動モード

操 作	備 考
1) ^3H あるいはブランク試料などの理想標準サンプルを検出部に降す。	
2) 操作パネルの CALIBRATION キーを押す。約30～60秒後にキャリブレーション値がプリントアウトされる。	2) キャリブレーション値が 780 ± 40 の範囲内であれば自動的にゲイン調整が行なわれる。

(2) 自動モード

操 作	備 考
1) コマンドタワーにコード番号13をセットして、コンベアに置く。	
2) ^3H あるいはブランク試料などの理想標準サンプルを続けて置き、次にストップタワーを置く。	
3) AUTO COUNT キーを押す。 30～60秒後にキャリブレーションされ、キャリブレーション値がプリントアウトされる。	3) キャリブレーション値が 780 ± 40 の範囲内であれば自動的にゲイン調整が行なわれる。

8. INTERRUPT (割り込み) 機能

他のオペレータが自動測定中、後方に入れる自分のサンプルのためにプログラムを一部変更したい時使用する。

なお、自動測定中の何時でも実行可能である。

操 作	備 考
(1) INT. キーを押す。	(1) 自動測定が中断される。
(2) キーボードを用いてプログラムの変更を行う。	(2) 自動測定していたユーザーナンバーのプログラムを変更すると、そのプログラムを狂わせることとなるので別のユーザーナンバーを選択すること。

操 作	備 考
(3) プログラム変更が完了したら再び AUTO キーを押し、自動測定を再開させる。	(3) 測定は継続される。

9. 停電時の注意

(1) 3時間以上の停電があると次の事が発生する。

- ① ユーザーナンバーに入っている編集されたプログラムが全部消失する。
- ② 但し、基本ライブラリープログラム 1. 2. 3. 10. はそのままユーザーナンバー 1. 2. 3. 10. に対応して残る。

(2) 長時間停電や装置のスイッチを切る場合は、バッテリースイッチも切っておくこと。そのまま放置するとバッテリーが過放電して使用不能になる。

(3) 停電後に電力が復帰すると装置も自動的に復帰する。停電した時測定中であったサンプルからやり直し、この時プログラム内容を改めてプリントする。同時にパネルに POWER FAILURE インジケータが表示される。

この表示は P.F.RESET キーを押して消す。

10. 点 検

(1) 日常点検

- a) キャリブレーション 1回/週
- b) 計数効率測定 1回/週
- c) バックグラウンド測定

点 検 記録の様式を表1に示す。

(2) 定期点検

原則として1回/3カ月の頻度で、検出器の性能チェック等を行なう。(表2)

11. ライブラリープログラム

UNMOD TIME: 10 MIN

SCR (CH 2 ÷ CH 1)

LIBRARY PROGRAM #1

PRG 1
CNT CH 12 1 Times
CSS 1 Times
SCR 2÷1
AQC No
RCM No
CALC 1
PST 10.00 min
QCF 0 H#
CH 1 1.00 2σ%
.0 LSR
.0 BKG
.00 2σB
CH 1 0 L
397 U
CH 2 1.00 2σ%
.0 LSR
.0 BKG
.00 2σB
CH 2 180 L
397 U

UNMOD TIME: 1 MIN

H#, % BOUND,
SCR (CH 2 ÷ CH 1)

LIBRARY PROGRAM #2

PRG 2
CNT CH H12 1 Times
CSS 1 Times
SCR 2÷1
AQC No
RCM No
CALC 3
PST 1.00 min
QCF 0 H#
CH 1 2.00 2σ%
.0 LSR
.0 BKG
.00 2σB
CH 1 0 L
397 U
CH 2 2.00 2σ%
.0 LSR
.0 BKG
.00 2σB
CH 2 180 L
397 U

UNMOD TIME: 10 MIN

SCR (CH 2 ÷ CH 1)

LIBRARY PROGRAM #3

PRG 3
CNT CH 12 1 Times
CSS 1 Times
SCR 2÷1
AQC No
RCM No
CALC 1
PST 10.00 min
QCF 0 H#
CH 1 1.00 2σ%
.0 LSR
.0 BKG
.00 2σB
CH 1 0 L
655 U
CH 2 1.00 2σ%
.0 LSR
.0 BKG
.00 2σB
CH 2 397 U
655 U

UNMOD TIME: 10 MIN

H#

SCR (CH 2 ÷ CH 1)

LIBRARY PROGRAM #4

PRG 4
CNT CH H12 1 Times
CSS 1 Times
SCR 2÷1
AQC No
RCM No
CALC 1
PST 10.00 min
QCF 0 H#
CH 1 2.00 2σ%
.0 LSR
.0 BKG
.00 2σB
CH 1 0 L
655 U
CH 2 2.00 2σ%
.0 LSR
.0 BKG
.00 2σB
CH 2 397 U
655 U

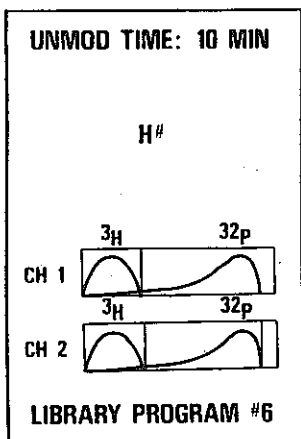
UNMOD TIME: 10 MIN

H#

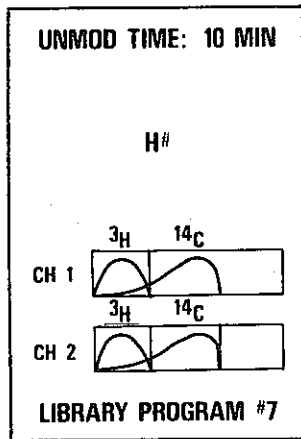
SCR (CH 2 ÷ CH 1)

LIBRARY PROGRAM #5

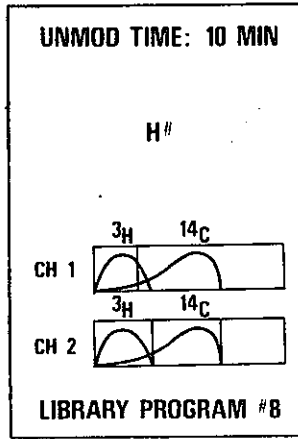
PRG 5
CNT CH H12 1 Times
CSS 1 Times
SCR 2÷1
AQC No
RCM No
CALC 1
PST 10.00 min
QCF 0 H#
CH 1 2.00 2σ%
.0 LSR
.0 BKG
.00 2σB
CH 1 0 L
397 U
CH 2 2.00 2σ%
.0 LSR
.0 BKG
.00 2σB
CH 2 180 L
397 U



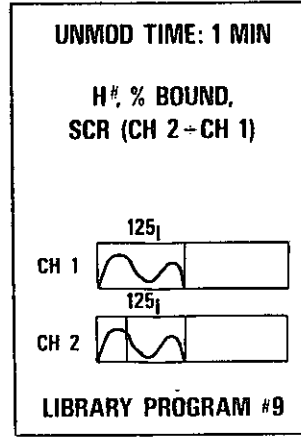
PRG 6
CNT CH H12 1 Times
CSS 1 Times
SCR No
AQC Yes
RCM No
CALC 1
PST 10.00 min
QCF 0 H#
CH 1 2.00 2 σ %
.0 LSR
.0 BKG
.00 2 σ B
CH 1 0 L
397 U
CH 2 2.00 2 σ %
.0 LSR
.0 BKG
.00 2 σ B
CH 2 397 L
940 U



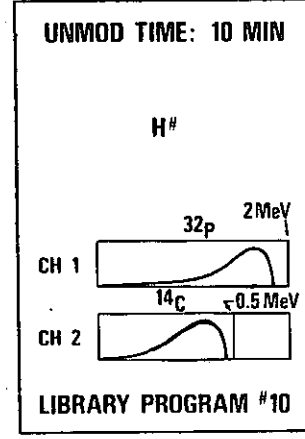
PRG 7
CNT CH H12 1 Times
CSS 1 Times
SCR No
AQC Yes
RCM No
CALC 1
PST 10.00 min
QCF 0 H#
CH 1 2.00 2 σ %
.0 LSR
.0 BKG
.00 2 σ B
CH 1 0 L
397 U
CH 2 2.00 2 σ %
.0 LSR
.0 BKG
.00 2 σ B
CH 2 397 L
655 U



PRG 8
CNT CH H12 1 Times
CSS 1 Times
SCR No
AQC Yes
RCM No
CALC 1
PST 10.00 min
QCF 0 H#
CH 1 2.00 2 σ %
.0 LSR
.0 BKG
.00 2 σ B
CH 1 0 L
317 U
CH 2 2.00 2 σ %
.0 LSR
.0 BKG
.00 2 σ B
CH 2 397 L
655 U



PRG 9
CNT CH H12 1 Times
CSS 1 Times
SCR 2+1
AQC No
RCM No
CALC 3
PST 1.00 min
QCF 0 H#
CH 1 2.00 2 σ %
.0 LSR
.0 BKG
.00 2 σ B
CH 1 0 L
655 U
CH 2 2.00 2 σ %
.0 LSR
.0 BKG
.00 2 σ B
CH 2 390 L
655 U



PRG 10
CNT CH H12 1 Times
CSS 1 Times
SCR No
AQC Yes
RCM No
CALC 1
PST 10.00 min
QCF 0 H#
CH 1 2.00 2 σ %
.0 LSR
.0 BKG
.00 2 σ B
CH 1 0 L
1000 U
CH 2 2.00 2 σ %
.0 LSR
.0 BKG
.00 2 σ B
CH 2 0 L
800 U

12. LS-9000シリーズのエラーメッセージ表 (NOTEメッセージ)

NOTE 番 号	エラー発生箇所	エ ラ ー の 状 況	そ の 結 果 帰 結 す る 状 況	処 置
1	ROM チェック	700 グラムメモリ不良	基本ソフトウェアの不良	サービスマンを呼ぶ
2	ROM チェック	700 グラムメモリ不良	基本ソフトウェアの不良	サービスマンを呼ぶ
3	ROM チェック	700 グラムメモリ不良	基本ソフトウェア/テレタイププリントの不良	サービスマンを呼ぶ
4	ROM チェック	700 グラムメモリ不良	テレタイプ、表示不良 (ソフトウェア不良)	サービスマンを呼ぶ
5	ROM チェック	700 グラムメモリ不良	オプション測定プログラムもしくはソフトウェア不良	サービスマンを呼ぶ
6	ROM チェック	700 グラムメモリ不良	データ処理機能を使用禁止	サービスマンを呼ぶ
8	ROM チェック	動作メモリ不良	動作メモリもしくはマルチユーザー不良	サービスマンを呼ぶ
9	ROM チェック	動作メモリ不良	データ処理機能を使用禁止	サービスマンを呼ぶ
22	グラフィックディスプレイ	適正なスライドが出ない。 別のスライドが出る。	NOTE 22 が 3 回出ると、グラフィックディスプレイ は不能となる [P・F・RESET] キーを押してリセット	[P・F・RESET] キーで回 復しない時はサービスマン
100	サンプルコンベア	サンプルコンベア不良	サンプルコンベアの動きがメチャメチャになる。	サービスマンを呼ぶ
101	サンプルコンベア	ポジション番号に誤	自動的にポジション番号をリセットし、そのまま続行	特に必要なし
102	サンプルコンベア	試料ビンが下降しない。	そのまま測定し、プロセスは続行する。	サンプルセンサーのランプ 切を点検、もしくは試料ビ ンのサイズ異常
103	サンプルコンベア	エレベーターが測定位置に 下降しない。	そのポジションは測定せず、プロセスは続行する。	エラーが継続するならサー ビスマンを呼ぶ
104	AUTO COUNT	異常な番号のタワー使用	次のコマンドタワーまでジャンプする。	適正な番号に直す。
106	AUTO COUNT	ドアを開けたままサンプル移動	ドアが開いている間はサンプル停止	ドアを閉じる。
121	停 電	再 起 動	停電中にバッテリーでメモリーを保持した。	特に必要なし
122	ウィンドウの上限/ 下限設定	下限が上限より大きい	計測しない	ウィンドウを設定し直す
125	浮動小数点の パッケージ	数値のアンダーフロー	プロセスは続行 (ゼロを表示する)	結果を点検する
126	浮動小数点の パッケージ	数値のアンダーフロー	プロセスは続行 (最大値が維持される)	結果を点検する
127	浮動小数点の パッケージ	0 で除した	NOTE 127 をプリントしてプロセス続行	結果にエラー発生
128	計算の乗数/除数 にエラー	乗除にまちがい	NOTE 128 をプリントしてプロセス続行	結果にエラー発生
200	ADC	試料ビン数の不足	その次の試料のCPMのみプリント	全部の試料ビンを入れる
201	ADC	バックグラウンド試料ビン無	その次の試料のCPMのみプリント	バックグラウンド試料を入れる
202	ADC	試料の計数がバックグラウン ド計数より小さい	グループ平均で計数し、%BOUND をプリントする。 もし、グループ平均で生じたらサンプルプリント	サンプルの並べ方チェック
203	ADC	バックグラウンド平均が全 サンプル平均より大きい	次のサンプルのみのCPMをプリント	サンプルの並べ方チェック
204	ADC	対比サンプルを計測中に別 のタワーが来た。	装置は新しいタワーを読んでプログラム通りに仕事を開 始する。	タワーを除く
205	ADC	バックグラウンドを計測中 に別のタワーが来た。	新しいタワーを読んでプログラム通りに仕事を開始する。	タワーを除く

NOTE 番 号	エ ラ ー 発 生 個 所	エ ラ ー の 状 況	そ の 結 果 帰 結 す る 状 況	処 置
206	A D C	サンプルが無い	次のタワーをさがす	サンプルを置く
220	H # もしくは キャリブプレート	異常に高いクエンチかワイド オープンウィンドウで 計数がでない	キャリブレーションしても変化が無い	計数できるサンプルを入れる。
222	H # もしくは キャリブプレート	H # を求められない	H # = 0	再測定しても同じ結果なら サービスマンを呼ぶ
224	H #	標準サンプルよりこのサン プルのクエンチ度が小さい	H # = 0	キャリブレーションに用い た標準サンプルをチェック。 再キャリブレーション
225	キャリブプレート	キャリブレーションが仕様 を外れている	サンプル H # = 0。手動キャリブレーションの場合 新しい値がメモリー。自動キャリブレーションの場合 キャリブレーション値は変化しない	キャリブレーションに用い たサンプルのチェック
160	データ処理プログラム	プログラム内容が見当らない	動作は継続するが D P M データ処理はしない。	その USER NO に必要 なプログラムをやり直す
161	データ処理プログラム	(CPM-BKG) がゼロ 以下になる。	ゼロをプリントする	結果をチェックする
162	データ処理プログラム	AQC を ON のまま SCR で D P M プログラムした	動作は継続するが D P M データ処理はしない	プログラムやり直し、AQ C を OFF にするか SCR を OFF にする
163	データ処理プログラム	バックグラウンドサンプル の数量異常	動作は継続するが D P M データ処理はしない	バックグラウンドサンプル の数量を直す
165	データ処理プログラム	クエンチシリーズのサン プル数が 5 個以下	動作は継続するが D P M データ処理はしない	バックグラウンドサンプル の数量を直す
166	データ処理プログラム	クエンチリミットを外れた H # もしくは SCR	(警告のみ)	-
230	データ処理プログラム	ユーザー No. 0 にデータ処理 プログラムを試みた	データ処理プログラムの呼び出しが無視される	1 ~ 10 のユーザー No. に変 更する。
231	データ処理プログラム	メモリー異常 (メモリーが ユーザー No. に引出されない)	プログラムが保持されていない	サービスマンを呼ぶ
232	データ処理プログラム	メモリー異常 (RAM が不 十分)	十分な RAM がつけられるまでデータ処理プログラムが 現れない	不必要なユーザー No. のデー タ処理プログラムをやめる (←新しいプログラムをロードする)
233	データ処理プログラム	カセット上の記録が無効	プログラムをサーチしない	テープをチェックする
234	データ処理プログラム	カセットの挿入不適合	プログラムをサーチしない	テープをチェックする
235	データ処理プログラム	無効の操作システムロード	プログラムをサーチしない	サービスマンを呼ぶ
236	データ処理プログラム	プログラムインフォメー ションが見当らない	動作は継続するが、データ処理をしない	プログラムとテープをチェ ックする
240	データ処理プログラム	カセットテープがロードされ ない (もしくは機械的不調) / 時間オーバー	プログラムをサーチしない (もしプログラム中なら中断、 もしプログラム完了後なら動作するが、データ処理しな い。)	テープをチェックする。磁気 ヘッドをクリーニングする
241	データ処理プログラム	リーダーエンカウンタード (テープ破損かリード部 汚損)	プログラムをサーチしない (もしプログラム中なら中断、 もしプログラム完了後なら動作するが、データ処理しな い。)	テープをチェックする。磁気 ヘッドをクリーニングする
242	データ処理プログラム	READ のチェックサムの エラー	プログラムをサーチしない (もしプログラム中なら中断、 もしプログラム完了後なら動作するが、データ処理しな い。)	テープをチェックする。磁気 ヘッドをクリーニングする
243	データ処理プログラム	READ のクレミング/ パリティのエラー、 テープ不良	プログラムをサーチしない (もしプログラム中なら中断、 もしプログラム完了後なら動作するが、データ処理しな い。)	テープをチェックする
244	データ処理プログラム	READ の前文/後文が 無効	プログラムをサーチしない (もしプログラム中なら中断、 もしプログラム完了後なら動作するが、データ処理しな い。)	テープをチェックする
245	データ処理プログラム	レコード間隔が不適正	プログラムをサーチしない (もしプログラム中なら中断、 もしプログラム完了後なら動作するが、データ処理しな い。)	テープをチェックする
246	データ処理プログラム	READ ファイルの終了 (プログラムが見当らない)	プログラムのサーチをしない。 (もしプログラム中なら 中断、もしプログラム完了後なら動作継続するが、デー タ処理しない。)	テープをチェックする
247	データ処理プログラム	READ テープの終了/ 書き込みを防止	プログラムのサーチをしない。 (もしプログラム中なら 中断、もしプログラム完了後なら動作継続するが、デー タ処理しない。)	テープをチェックする

原子吸光光度計

1. 要 旨

金属塩溶液をフレイム中に導入し、熱解離することにより原子状にする。このようにしてできた原子は基底状態にあり、ある特定波長の放射からエネルギーを吸収し、高いエネルギー準位（励起状態）にあがる。この吸収の強さは特定元素の濃度に比例するので、これを利用して定量分析を行う。

本装置には、原子が吸収するエネルギーレベルに相当する波長の光を出す光源（ホローカソードランプ）、原子蒸気をつくり出す原子化部（フレイム）、必要な波長を選び出す分光器と検知器およびその他フレイムを制御するガス制御部、信号を処理する電気処理部からなっている。

2. 仕 様

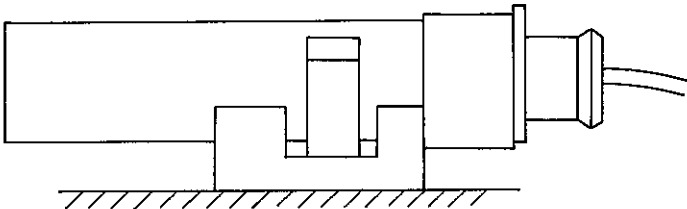
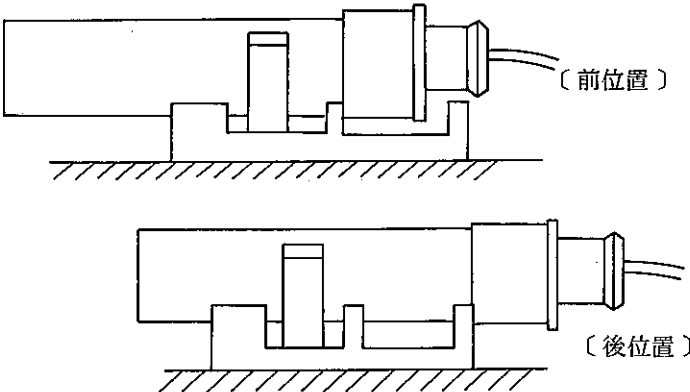
波 長 範 囲	190～900nm
波 長 範 囲	カウンタ（3桁）
バンドパス	0.4, 1.1, 2.2nm 3段切替
ランプ点灯方式	ツーフーズパルス点灯
ランプ点灯数	3本（ホローカソードランプ2本、重水素ランプ1本）
ラ ン プ 電 流	ホローカソードランプ 0～20 mA 連続可変 重水素ランプ 20 mA 固定
バ ー ナ	水冷式ワンスロット形プレミックスバーナ （内壁：テフロンコーティング）
フ レ ー ム 点 火	自動点火
ガスセンサー	Pt ホットワイヤーブリッジ方式
N ₂ O/AIR切替	シンクロバルブ方式 （アセチレンガス流量切替連動式、ワンタッチ切替）
ガス配管の接続	クイックジョイント方式
検 知 器	光電子増倍管
表 示 計	メータ／デジタル（オプション）
測 定 モ ー ド	原子吸光：ワンラップ測光／バックグラウンド自動補正
表 示 モ ー ド	濃度リニア（直示値、平均値）
スケール拡大	×1／10～×10 連続可変
応答速度切替	ズーム方式（連続可変）

ゼロ合せ方式 オートゼロ方式, つまみ調節
 検量線曲り補正 補正範囲 20% まで連続可変
 ベースラインド
 リフト補正 10 段プリセット補正方式
 安全機構 バーナ誤使用防止キー
 空気アセチレンフレイム優先着火
 生ガス検知
 外部出力端子 卓上記録計用 (10mV, 1V, BKG 専用 10mV)
 デジタルメータ用, アクセサリー用
 大きさ 幅 85 cm × 奥行 43 cm × 高さ 48 cm
 重 さ 65kg
 消費電力 100 VA
 重水素ランプによる
 補正可能波長範囲 190 ~ 360 nm

3. 操 作

操 作	備 考																		
3.1 運転前の確認事項 3.1.1 通電時 各調節部が表 1 のようになっていることを確認してから POWER スイッチを ON にする。 表 1 通電前の確認事項 <table border="1"> <thead> <tr> <th>調 節 部</th><th>状 態</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>GAIN つまみ</td><td>10 (時計方向いっぱい)</td></tr> <tr> <td>RESPONSE つまみ</td><td>2</td></tr> <tr> <td>EXPANSION つまみ</td><td>1 (反時計方向いっぱい)</td></tr> <tr> <td>RANGE つまみ</td><td>1</td></tr> <tr> <td>BASELINE CORRECT つまみ</td><td>0</td></tr> <tr> <td>CURVE CORRECT つまみ</td><td>0</td></tr> <tr> <td>LAMP CURRENT つまみ</td><td>0 (反時計方向いっぱい)</td></tr> <tr> <td>SLIT MASK つまみ</td><td>0 (反時計方向いっぱい)</td></tr> </tbody> </table> 3.1.2 ガス供給時 各調節部が表 2 のようになっていることを確認して	調 節 部	状 態	GAIN つまみ	10 (時計方向いっぱい)	RESPONSE つまみ	2	EXPANSION つまみ	1 (反時計方向いっぱい)	RANGE つまみ	1	BASELINE CORRECT つまみ	0	CURVE CORRECT つまみ	0	LAMP CURRENT つまみ	0 (反時計方向いっぱい)	SLIT MASK つまみ	0 (反時計方向いっぱい)	
調 節 部	状 態																		
GAIN つまみ	10 (時計方向いっぱい)																		
RESPONSE つまみ	2																		
EXPANSION つまみ	1 (反時計方向いっぱい)																		
RANGE つまみ	1																		
BASELINE CORRECT つまみ	0																		
CURVE CORRECT つまみ	0																		
LAMP CURRENT つまみ	0 (反時計方向いっぱい)																		
SLIT MASK つまみ	0 (反時計方向いっぱい)																		

操 作	備 考												
から燃料ガス（アセチレン・水素）ボンベの元栓を開ける。													
表2 ガス供給前の確認事項													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>調 節 部</th><th>状 態</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>COMBUSTIVE GAS 切替バルブ</td><td>AIR</td></tr> <tr> <td>FUEL スイッチ</td><td>CLOSE (FUEL パイロットランプが消えている)</td></tr> <tr> <td>FUEL コック</td><td>STOP</td></tr> <tr> <td>FUEL FLOW つまみ</td><td>反時計方向いっぱい。</td></tr> <tr> <td>ドレイン トラップ</td><td>水が満たされていること。</td></tr> </tbody> </table>	調 節 部	状 態	COMBUSTIVE GAS 切替バルブ	AIR	FUEL スイッチ	CLOSE (FUEL パイロットランプが消えている)	FUEL コック	STOP	FUEL FLOW つまみ	反時計方向いっぱい。	ドレイン トラップ	水が満たされていること。	
調 節 部	状 態												
COMBUSTIVE GAS 切替バルブ	AIR												
FUEL スイッチ	CLOSE (FUEL パイロットランプが消えている)												
FUEL コック	STOP												
FUEL FLOW つまみ	反時計方向いっぱい。												
ドレイン トラップ	水が満たされていること。												
3.1.3 制御部ガス漏れチェック (1) アセチレンボンベの元栓を開ける。 (2) 2次圧を 0.8 kg/cm^2 に調整しアセチレンを供給する。 (3) FUEL スイッチを OPEN にする。 (4) FUEL FLOW つまみを時計方向に回し圧力メータのふれを飽和させる。 (5) 原子吸光光度計に最も近いバルブを CLOSE にし、FUEL FLOW メータの圧力を読む。 (6) 3分後の圧力を再度読みとり、圧力低下が 0.025 kg/cm^2 (半目盛) 以下を確認する。 (7) 3分後の圧力低下が 0.025 kg/cm^2 (半目盛) 以上の場合はガス洩れがあるので原子吸光光度計の取扱いを停止する。 3.2 準備操作 (1) ランプを装着する。手順は次のとおりに行なう。 (a) ランプハウスのふたを開く。 (b) 分析しようとする元素のランプをNo.1のソケットに差し込み、中央のランプホルダーに接着する。	(2) 2次圧は 1 kg/cm^2 を超えない様にする。 (4) 0.75 kg/cm^2 (6) 3.2 準備操作に移る。 (7) 5.ガス洩れ対処法を参照の上処置する。 (1) ランプホルダーの後端にランプのベースの前端が接するようにする。(図1)												

操 作	備 考
 図1 ホローカソードランプの装置 (c) 予備点灯しておきたいランプをNo.2のソケットに差し込み、一番奥のランプホルダーに装着する。 (d) バックグラウンド吸収の補正を行なう場合はD₂ソケットに重水素ランプを差し込み、手前側のランプホルダーに装置する。 	
図2 重水素ランプの装置 (2) 表1確認後、POWERスイッチをONにする。 (3) ランプ電流を設定する。(表3)	(3) ○ランプは安定時間が必要である。電流を設定したら表3の“安定に要する時間”だけ、そのまま待ち、その後、次の操作を行なう。 ○表示メータの針が全く振れない場合には、GAINつまみを反時計方向(数字の小さくなる方向)に回し、(e)の操作を

操 作	備 考
(4) 波長合せの手順は次のとおりに行なう。 (a) スリット幅を選ぶ。(表3) (b) CHECK〔1, 2〕ボタンを押す。 (c) ビームアジャスターレバーの位置を0°にする。 (d) WAVELENGTHつまみにより波長カウンターの表示を分析しようとする元素の分析線の波長(表3)に合わせる。 (e) WAVELENGTHつまみ(FINE)を調節して、表示メータの針が最も0側に向って振れる位置にする。 (5) ランプ位置を合わせる。操作方法是次のとおりにする。ランプをランプホルダーに装着したままで回転させ、表示メータの針が最も0側に向って振れる位置にする。 (6) バーナの位置合せの方法は次のとおり行なう。 (a) バーナ位置調整用衝立をバーナヘッドのほぼ中央部に載せる。 (b) 表示メータの針が最も0側に向って振れる位置にHORIZONTALつまみを調節する。 (7) 圧縮空気(4~5 kg/cm²)を供給する。 コンプレッサを始動させ、一定圧になるまで待つ。	繰り返す。また、表示メータの針が0側に振り切れた場合には、GAINつまみを時計方向(数字の大きくなる方向)に回し(e)の操作を繰り返す。 ○バーナヘッド部が光軸をさえぎっているとGAINつまみを反時計方向いっぱい回しても表示メータの針が全く振れないことがある。バーナ高さ目盛を確認する。 ○このようにして合わせた波長カウンターの表示と、表3に記載されている波長とは最大0.5 nmの差異がある。 (4) ○表示メータの針が0側に振り切ってしまった場合は、GAINつまみを時計方向(数字の大きくなる方向)に回す。 ○ランプは点灯しておく、発光部が熱くなる。発光部からはなれた場所を持ち回転するよう注意する。 (5) ランプの個々の差を調節する。

操 作	備 考
(8) アセチレンガスボンベの元栓を開け2次圧を 0.8 kg/cm^2 に設定する。 (9) ガス警報器をセットする。(SET ボタンを押すとセットされ, パイロットランプが点灯してセット状態であることが表示される。) (10) バーナ冷却水を通水する。 (11) フレーム点火の手順は次のとおり行なう。 (a) IGNITE ボタンを押してパイロットフレームを点火し, ただちに FUEL スイッチをONにする。 (b) メインフレームが点火したら IGNITE ボタンを離す。 (12) フレームを点火したままで約10分間待ってバーナヘッドの温度が一定になるまで待つ。この間, 蒸留水を噴霧させておくと, バーナ内部の洗浄になる。	(9) ガス警報器に通電させていなかった場合は通電開始後, 約30秒間, ブザーが鳴る。鳴り終わってから SET ボタンを押す。 (10) 冷却水の流量は 0.2 l/min 前後が適しており, 多すぎるとバーナ火口に水滴が凝縮してフレームの一部が欠けて, 感度が低下したりノイズが大きくなる。 ○ フレームを点火する直前に通水を開始する。 (11) 空気の圧力が 1.6 kg/cm^2 になり空気が流れているのを確かめてから点火する。 ○ (11)の操作をしてもフレームが点火しないときは, 1~2秒で止め, FUEL スイッチをCLOSEに戻す。しばらくしてから, (11)の操作をもう一度行なう。

操 作	備 考
3.3 基本的な測定 バックグラウンド補正を行なわない通常の測定操作について述べる。 (1) 重水素ランプは必要ないので装着されていないことを確かめる。また、各調節部は表1の状態にしておき、ランプモードスイッチをSINGLE側にする。 (2) CHECK〔1, 2〕ボタンを押し、表示メータの指示値が50～80目盛になるようにGAINつまみを調節する。(エネルギー合せ) (3) 〔AA〕ボタンを押したのち、ブランク液を噴霧燃焼させておき、ZEROボタンを押す。(ゼロ合せ) (4) 吸収値が50目盛程度になる試料を噴霧燃焼させておき、バーナ高さ、および燃料の流量をいろいろと変えて最適の測定条件をさがす。(測定条件の決定) (5) RESPONSEつまみは2の位置を標準としノイズが大きい場合はさらに大きな数値にする。(応答速度の決定) (6) 濃度の異なる標準液3～5種類について測定し、検量線を作成する。(検量線の作成) (7) 試料を噴霧燃焼させ、吸収を読み取って検量線から濃度を読み取る。(試料の測定)	(7) 前に測定した試料によるコンタミネーションを防ぐため試料と試料の間にブランク液を噴霧燃焼させる。 ○ブランク液を噴霧燃焼させたときの指示値がゼロから大きくずれた場合はZEROボタンを押してゼロに戻す。 ○10～20試料測定する毎に標準液の1つを測定して感度をモニタする。 ○感度が大きく変わった場合は再度、測定条件を調べる。また波長がずれていることもある。

操 作	備 考
3.4 バックグラウンド吸収の補正 バーナを使用して測定する場合について述べる。グラファイトアトマイザの場合については3.6を参照する。なお、補正測定ができるのは分析線が360nm以下の元素に限る。また、バックグラウンド吸収の大きさは吸光度で1.0相当以下である。 (1) 分析目的元素のホローカソードランプのほか重水素ランプが必要である。所定の場所にこれらが装着されていることを確かめる。また、各調節部は表1の状態にしておき、ランプモードスイッチをB・K・G.側にする。 (2) CHECK〔1, 2〕ボタンを押したときの表示値とCHECK〔D₂〕ボタンを押したときの表示値が0～100目盛内に入るようにGAINつまみを調節する。入らない場合はホローカソードランプの電流を調節する。(エネルギー合せ) (3) ゼロ合せを行なう。(3.3参照) (4) 測定条件を決める。(3.3参照) (5) 応答速度を決める。(3.3参照) (6) 検量線を作成する。(3.3参照) (7) 試料を測定する。(3.3参照) 3.5 終了操作 (1) 蒸留水(測定に用いた溶媒)を約5分間噴霧燃焼させ、バーナ内部を洗浄する。 (2) フレームを点火したまま、まずアセチレンボンベの元栓を閉める。こうしてホースおよびガス制御部内に残っているアセチレンを燃焼させる。 (3) フレームが消えたら、FUELスイッチをCLOSEにし、FUEL FLOWつまみを反時計方向いっぱい回す。 (4) 各調節部を表1の状態に戻したのち、POWERスイッチをOFFにする。 (5) バーナ冷却水を止める。 (6) コンプレッサーを止める。 (7) エアフィルタのドレンコックを開け、ホースの中などに残った空気といっしょにドレンを排出する。	

操 作	備 考
(8) 有機溶媒試料を測定した場合は、このようにしてバーナ内部を洗浄しておかないとドレンホースが著しく早く劣化する。 3.6 グラファイトアトマイザを使用する場合の操作方は次のとおりに行なう。 3.6.1 バックグラウンド補正を行なう場合 (1) 測定しようとする元素のホローカソードランプ、および重水素ランプを所定のランプソケットに差込む。 (2) ホローカソードランプの放電電流を設定する。 (3) スリットを選ぶ。 (4) CHECK〔1, 2〕ボタンを押しておき、波長合わせを行なう。 (5) CHECK〔1, 2〕ボタンを押しておき、ホローカソードランプを回転してみて、表示メータの針が最も0側に向って振れる位置をさがす。 (6) CHECK〔D₂〕ボタンを押しておき、重水素ランプを回転してみて、表示メータの針が最も0側に向って振れる位置をさがす。 (7) 原子化部をバーナボディの首部に取付ける。 (8) CHECK〔D₂〕ボタンを押しておき、表示メータの針が最も0側に向って振れる位置に原子化部を設定する。 (9) 表示メータの針が最も0側に向って振れる位置にSLIT MASKを調整する。つまみ位置0でマスクは除かれた状態にあり、つまみ位置5から9で動作状態にする。つまみ位置7でほぼ光軸位置になるのでこの前後でつまみを調節する。 (10) CHECK〔1, 2〕ボタンを押しておき、表示メータの針が最も0側に向って振れるようにビームアジャスタレバーを調整する。 (11) CHECK〔1, 2〕ボタンを押したときの表示メータの指示値、およびCHECK〔D₂〕ボタンを押したときの表示メータの指示値が両方とも0～100目盛の間に入っていることを確かめる。もし、入ってい	(8) ドレンホースを強くつまみ、バーナボディに蒸留水を満たし、ドレンホースから指を離して蒸留水を流し出す。 3.6 フレームレスアトマイザー取扱法を参照

操 作	備 考
ない場合はホローカソードランプの放電電流を調節する。 (2) 両方の表示メータの指示値のうち、0に近い方の表示メータの指示値が0～50になるようにGAINつまみを調節する。 (3) グラファイトアトマイザの取扱説明書にしたがって測定を行なう。 3.6.2 バッググラウンド補正を行なわない場合 (1) 測定しようとする元素のホローカソードランプを点灯し、スリットを設定し、波長合わせ、ランプ位置合わせを行なう。 (2) 原子化部を装置し、位置合わせを行なう。 (3) スリットマスクの位置を調整する。 (4) CHECK〔1, 2〕ボタンを押したときの表示メータの指示値が50～80目盛になるようにGAINつまみを調節する。 (5) グラファイトアトマイザの取扱説明書にしたがって測定を行う。	

4. 測定条件

表3 原子吸光測定条件

ランプ名	元素名	波 長 [nm]	スリ ット	放電電流 [mA]		安定する までに要 する時間 [min]	フ レ ー ム の 状 態	×1の状態 で10目ふ れるに要す る濃度 [ppm]	注
				通常使用	最大許容				
Cd	カドミウム	228.8	2	8	20	15	BLUE	0.1	(b)
Cr	クロム	357.9	3	8	20	15	YELLOW	0.4	(a) (c)
Cu	銅	324.8	3	8	20	15	BLUE	0.2	(c)
Fe	鉄	248.3	1	10	20	15	BLUE	0.2	
Mn	マンガン	279.5	2	8	20	15	BLUE	0.15	
Pb	鉛	283.3	2	8	20	15	BLUE	1.8	
Zn	亜鉛	213.8	2	10	20	15	BLUE	0.08	
D ₂	重水素			20	30	5			
解説				I			II		III

* ホローカソードランプの放電電流値及びウォーミングアップ時間は、使用するランプに表示された値を参照すること。

解 説

- I 通常使用電流を一応の目安とし、なるべく低い電流で使用する。低い電流で使用するほどランプの寿命は長くなる。
- II 空気流量（圧力）を一定にしておいてアセチレン流量（圧力）を加減して、最適条件を決める。
- III 記号は次のような意味を持つ。
 - (a) アセチレン流量によって検出感度が著しく変わる。
 - (b) ランプの放電電流によって検出感度が著しく変わる。
 - (c) バックグラウンドは補正測定の場合、重水素ランプは後位置（図2参照）に設置する。
他の元素の場合は前位置とする。

5. ガス洩れ対処法

ガス洩れが認められた場合、次の2つの部分のうち、どちらから洩れているか確認する。

- ① 原子吸光光度計内部
- ② 原子吸光光度計に到る配管
 - 1) 原子吸光光度計に接続しているアセチレン用ワンタッチジョイントを抜き取る。
 - 2) ワンタッチジョイントに最も近い圧力メータが 0.8 kg/cm^2 になる様に調圧する。
 - 3) 圧力メータに最も近いストップバルブを閉じ（ボンベ側）、ワンタッチジョイントとストップバルブで閉じられた空間内の時間変化を読みとる。
 - 4) 3分後の圧力低下が 0.025 kg/cm^2 以下の場合、原子吸光光度計に到る配管は異常なし、従ってガス洩れは原子吸光光度計内部である。
 - 5) 3分後の圧力低下が 0.025 kg/cm^2 以上の場合、配管中のガス洩れがある。
 - 6) ガス洩れを発見した場合は、ゴムホース部であればゴムホースを交換する。その他修復できない個所は、原子吸光測定（フレーム法）を中止する。

フレイムレスアトマイザー取扱いは

〔日立GA-2型〕

1. 要 旨

本装置は、原子吸光光度法の一つであるフレイムレス分析法を行う場合の付属装置で発熱部とそれを取りかこむ水冷ケーシング、電極、温度センサーからなる原子化部、ならびにパワートランス、電流、ガス制御部等からなる、電源部で構成されている。

フレイムレス法は、カーボングラファイト製のキューベットに金属塩液を注入し、高電流を通し発生したジュール熱で原子化を行い、各元素の吸光度を高感度に測定し定量する方法である。

2. 仕 様

電源制御部 : 定電流制御方式

原子化部 : 均一加熱グラファイト炉方式
(密閉ケーシング)

シースガス : アルゴンガス

シースガス流量 : 2 ℓ/min
(調整範囲 0～5 ℓ/min)

項目 ステージ	時間(秒)	温度(℃)	モ ー ド
乾 燥	～ 60	～ 300	STEP/RAMP
灰 化	～ 120	～ 2800	STEP/RAMP
原 子 化	～ 30	～ 2800	STEP/RAMP

自動クリーニング : 3秒固定

記録モード : 4モード選択式

信号モード : 直示/ピークホールド

安全機構 : 温度監視, ガス圧監視, 冷却水水圧監視, 電源異常監視

冷却水 : 3ℓ/min 以上

消費電力 : 100 V, 30 A (50 / 60 Hz 共通)

大きさ : 原子化部 7.5 (幅) × 10 (高さ) × 16 cm (奥行)

約 1 kg

電 源 部 52 (幅) × 33 (高さ) × 35 cm (奥行)

約 55 kg

3. 安 全

分析中は、高電流が流れるので取扱に注意する。フレイムアトマイザ部及び電源接続部に直接手をふれない様に注意をする。

4. 操作方法

操 作	備 考
1. 準備操作 1) 原子吸光光度計を測定元素の最適条件に設定する。 2) アトマイザー原子化部を本体に原子化部内にキューベットを取りつける。 3) 原子化部内の光軸を合わせる。 4) 配管配線を調べ次の確認を行なった後パワースイッチを ON にする。 a) プログラムの各設定は、反時計方向にいっぱいになっていること。 b) 冷却水を通水する。 c) シースガス（アルゴン）を 2ℓ/min で供給する。 5) ブースタボタンを押して、キューベットの不純物を除去する。 （新しいキューベットの場合、最低3回通常の測定開始時は最低2回繰り返す。）	1. 1) a) 応答速度はピーク測定なので最小にする。 b) 記録は、フルスケール ABS 0.5 を標準とする。 2) キューベットは、カップ型とチューブ型があるので測定に合わせて、どちらかを専用治具で取付ける。 4) b) アラームが鳴らない様に通水する。 c) ガス圧が 2.0kg/cm² だとアラームが鳴る。鳴った場合は元圧を 2.0kg/cm² 以上にする。 5) a) 10秒間隔で約5秒 b) ブースタボタンは10秒以上連続して押さないこと。 c) アラームランプが点灯する場合は冷却水の流量をチェックする。 d) ブースタボタンを押した後、約30秒間「START/STOP」ランプが点灯しているが、これはキューベットの冷却待時間を示しているので消えてから試料を注入する。 e) アラームランプ点灯時は、ブースタボタンを押さないこと。

操 作	備 考
6) 乾燥, 灰化, 原子化のプログラム (温度と時間, ステップモード又は, ランプモード) を設定する。 7) 記録モード, 信号モードを設定する。 2. 測定操作 1) 測定試料をマイクロピペットに取り, 原子化部のカバーをはずしキューベットに注入する。 2) 原子化部のカバーをする。 3) START/STOP ボタンを押す。乾燥, 灰化, 原子化が順に行われる。 4) START/STOP ランプが消えたら次の試料をマイクロピペットで注入する。以下スタンダード及び測定試料を上記操作で測定する。 3. 停止操作 1) プログラムの各設定つまみを反時計方向いっぱいに回す。 2) パワースイッチを OFF にする。 3) 冷却水を止めシースガス (アルゴンガス) の元栓を閉じる。 4) 原子吸光光度計の電源を OFF にする。 4. その他 1) 元素の最的条件は, まえもって確認しておく。 2) 必要以上に時間をかけると元素によっては, 気化損失による分析誤差を招く。	6) a) GA-2 型は電流表示のため電流と原子化温度を別図-1 より求め原子化温度を設定する。 b) 乾燥, 灰化, 原子化の順に温度が高くなる様に設定すること。 2. 1) a) 注入量の目やすはカップ型20 μl, チューブ型は10 μl とする。 b) 注入時, ピペットの先端部を他に触れない様に行う。 c) 注入の仕方によって再現性が変化するので慎重に行うこと。 2) キューベットの劣化を防ぐため必ず行うこと。 3) プログラム終了後, 冷却時間が START/STOP ランプにより表示される。この時間は原子化温度によって変化する。

操 作	備 考
3) グラファイトキューベット及びロッドを原子化部にセットする場合は接触不良を行さない様注意する。	4) 交換したキューベットは標準試料を使用し、ピーク高さを確認する。
4) キューベットは消耗品で再現性がなくなったら交換する。	
5) 原子化部の内部から汚れた場合は、アルコールをガーゼに侵し汚れをふきとる。	

エレメント	波 長 (n m)	温 度 (°C)	電 流 (A)	検出限界絶対量 (g × 10 ⁻¹²)	検出限界濃度 (μg / ℓ)
Ag	328.1	2600	260	0.4	0.04
Al	309.2	2800	310	1.0	1
As	193.7	2800	310	50	5
Au	242.8	2700	280	10	1
Ba	553.6	2800	310	70	7
Be	234.6	2600	260	5	0.5
Bi	306.7	2600	260	10	1
Ca	422.7	2800	310	20	2
Cd	228.8	2000	170	0.2	0.02
Co	240.7	2700	280	20	2
Cr	357.9	2800	310	1.5	1.5
Cu	324.7	2700	280	5	0.5
Fe	248.3	2800	310	5	0.5
In	304.0	2600	260	50	5
K	766.5	2400	220	2	0.2
Li	670.8	2400	220	10	1
Mg	285.2	2400	220	1	0.1
Mn	279.5	2600	260	2	0.2
Mo	313.3	2800	310	200	20
Na	589.0	2400	220	5	0.5
Ni	232.0	2800	310	20	2
Pb	283.3	2400	220	5	0.5
Sb	217.6	2600	260	50	5
Se	196.0	2500	240	100	10
Si	251.6	2800	310	300	30
Sn	224.6	2800	310	200	20
Sr	460.7	2600	260	10	1
Ti	365.4	2800	310	2000	200
V	318.4	2800	310	200	20
Zn	213.8	2200	200	0.5	0.05

試料量 10 μℓ

170-10 型 原子吸光光度計にて測定

表-1 各元素元子化温度

表-2 原子化電流と炉温度の関係(チューブ型キューベット)

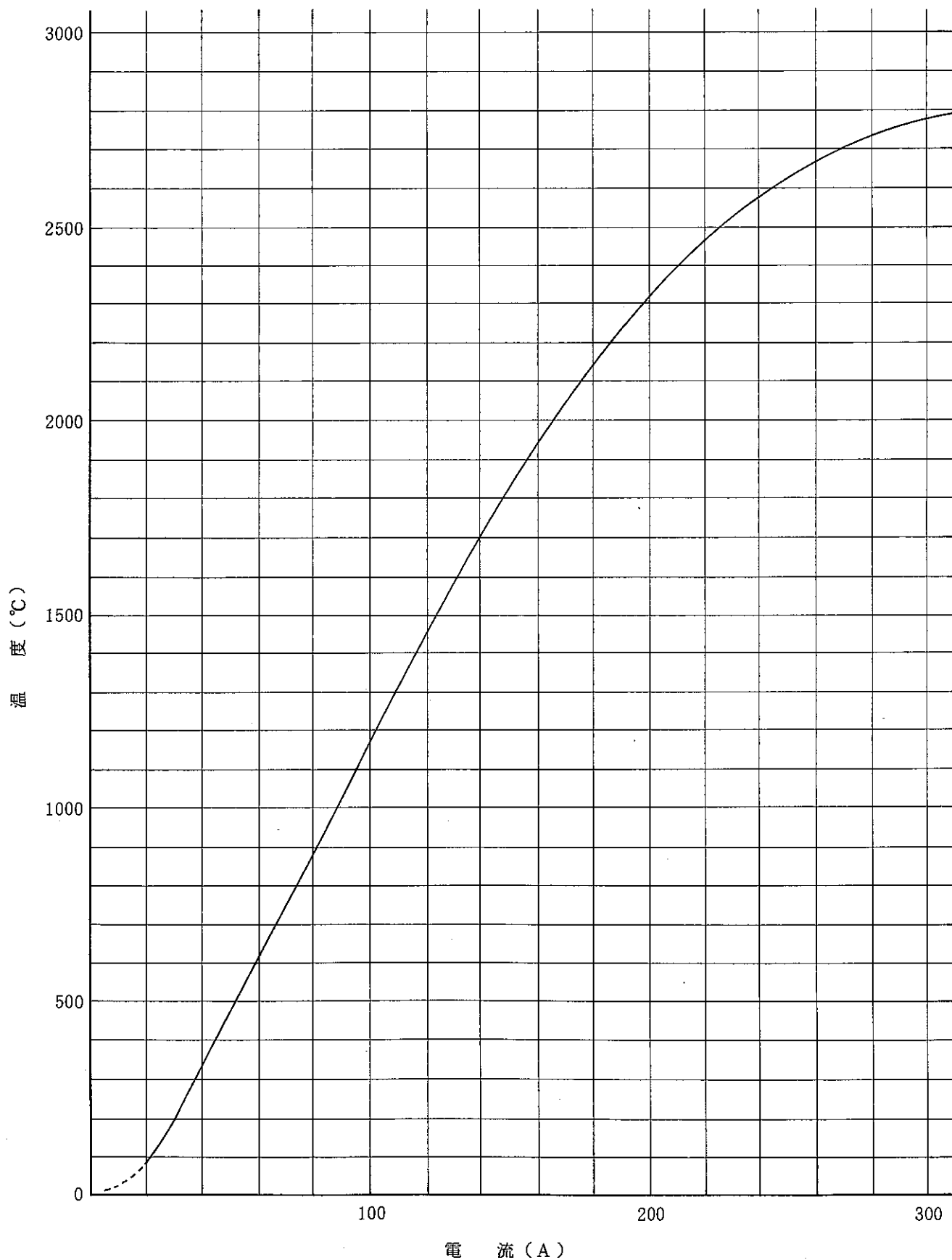
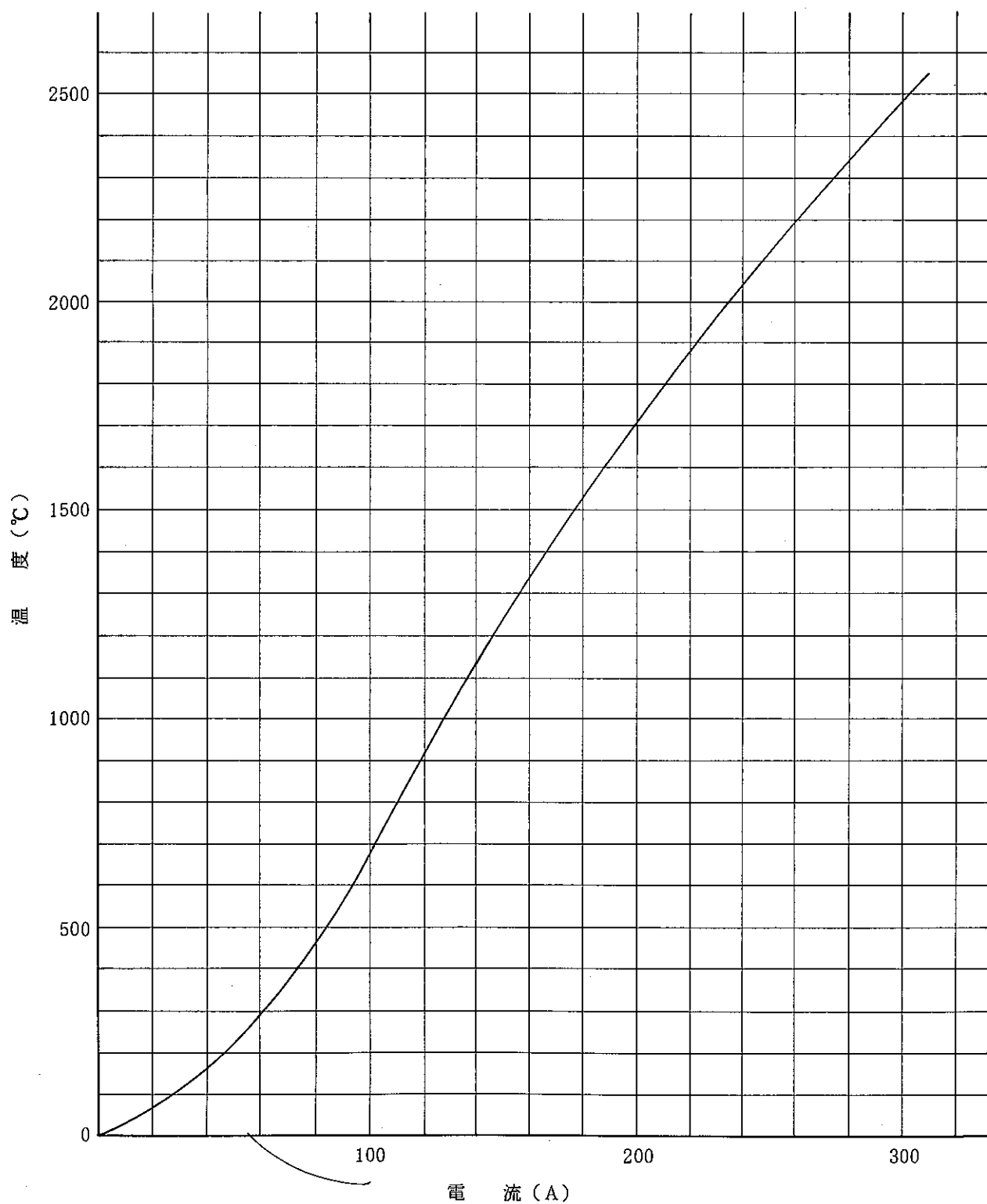


表-3 原子化電流と炉温度の関係 (カップ型キューベット)



注1) カップ型キューベットで測定可能な元素は次の通り

Be, Bi, Cd, Co, Cu, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Sb, Se, Sr, Zn

注2) 各元素の原子化温度は、表-1を参考にする

原子化温度が2,500℃以上の元素については、最大電流値にセット

分析試料の前処理法

1. 要 旨

排水等の分析試料には、共存物質の妨害を除くための前処理を必要とする場合がある。試料の形態や分析方法の種類により適切な方法を選択し、それぞれの分析項目に従い分析する。

2. 適 用

- 1) 廃油の処理
- 2) 排水試料の前処理
- 3) スラッジの前処理
- 4) フィルターの前処理

1) 廃油の前処理

1. 目 的

廃油（真空油，潤滑油，機械油）を濃硫酸を用いて炭化し，さらに電気炉で炭化することにより，Pu，U分析等の前処理を行う。

2. 使用器具及び薬品

- 1) 石英ビーカー 200 ml
- 2) 濃硫酸
- 3) 防爆型ホットプレート
- 4) サンドバス
- 5) 電気炉

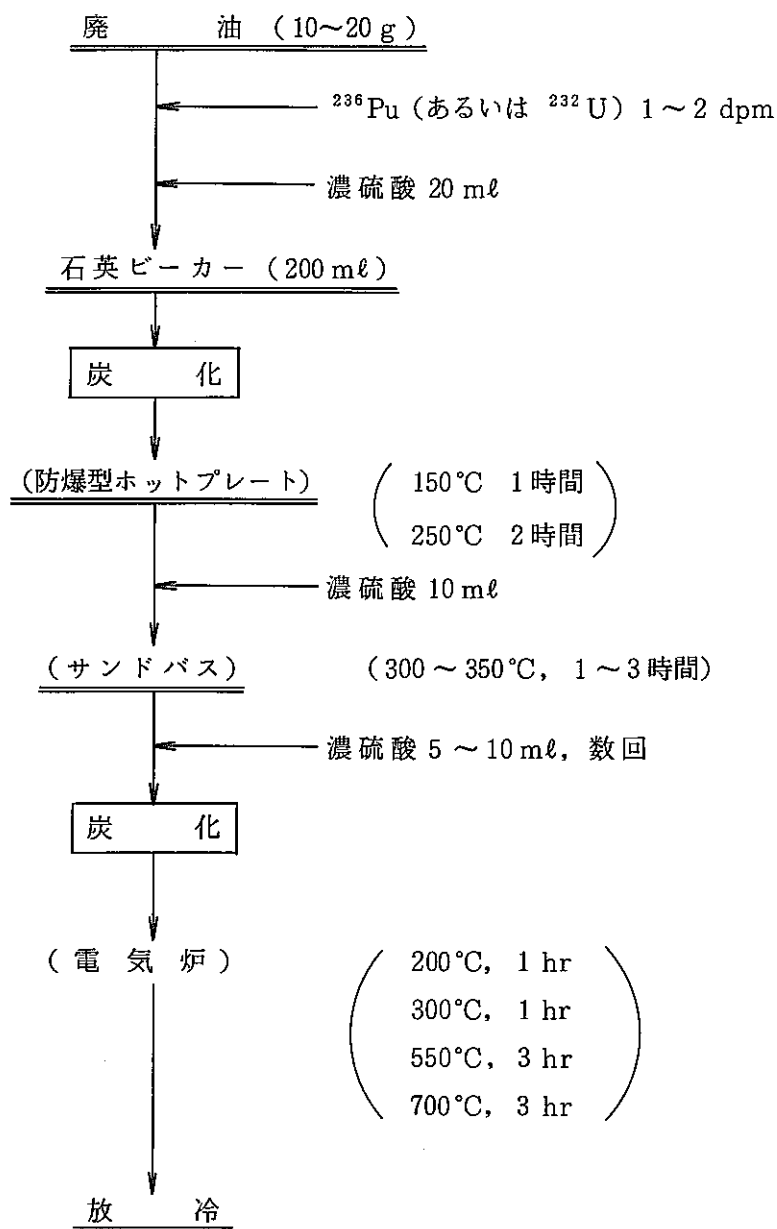
3. 安 全

- 1) 作業はフード内で行う。
- 2) 炭化が終った状態で加熱を続けると発火の恐れがあるので注意する。
- 3) 作業中は，必要に応じて保護具（保護メガネ，手袋等）を着用する。

4. 分析操作

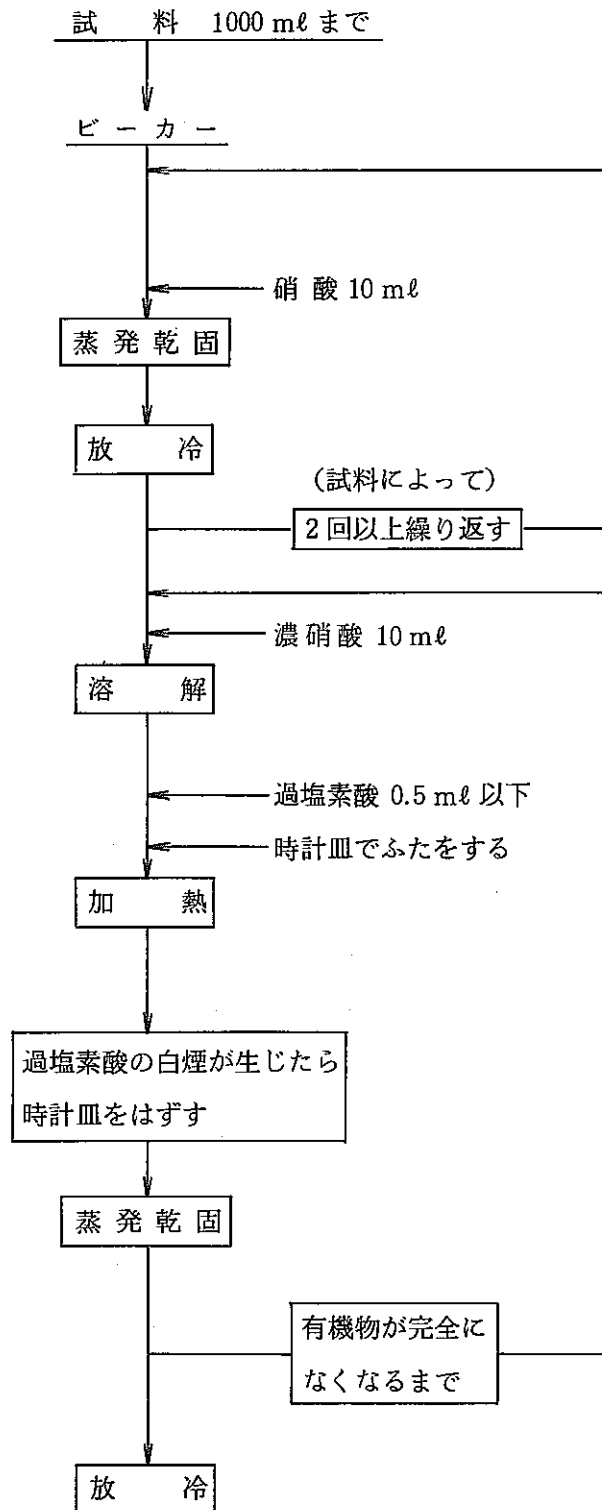
操 作	備 考
1) 廃油適量を 200ml 石英ビーカーに採取する。	1) 廃油量は 20g までとする。 廃油量が多くなるにつれて処理の時間が長くなる。 (10g で約 6 時間, 20g で約 8 時間)
2) 硫酸 20ml を加え，防爆型ホットプレート上で加温する。 ガラス棒で攪はんしながら約 1 時間加温し，250℃に上げてさらに約 2 時間位加温する。	2) 冷却すると試料が固まってくる状態まで加温する。
3) 次に，濃硫酸 5～10ml を加えガラス棒でかきまぜながら，サンドバス上で加熱する。これを数回繰り返すと湿った炭の状態から乾いた炭の状態に変化する。 時間は 1～3 時間かかる。	3) サンドバス上で硫酸を加えて加熱すると，少し粘度のある試料が発泡して盛り上がる。 これをガラス棒でかき混ぜると白煙が生じ全体が乾いた炭の状態になる。

操 作	備 考
4) 硫酸を完全に追い出す。 5) 電気炉で灰化する。	5) 電気炉の温度 200℃ 1 時間 300℃ 1 時間 550℃ 3 時間 700℃ 3 時間



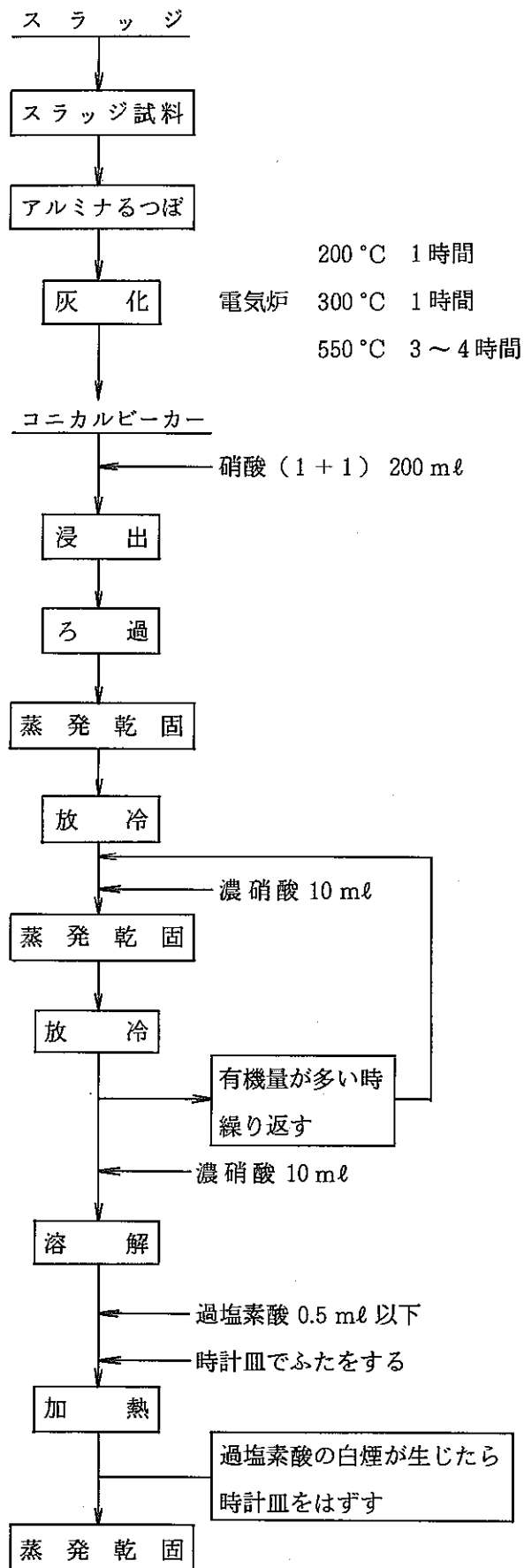
2) 排水試料の前処理

操 作	備 考
1) 試料適量をビーカーにとり、濃硝酸10 ml を加え蒸発乾固する。	1) ~ 5) の操作は保護メガネ等を着用すること。またフードの開口面は10cm とすること。
2) 残留有機物が多い試料は、放冷後再度濃硝酸10 ml を加え蒸発乾固する。	2) 洗濯排水等特に有機物の多い試料については、この操作を2回以上行って大部分の有機物を分解すること。
3) 放冷後必要に応じて濃硝酸10 ml を加え再溶解したのち過塩素酸を数滴 (0.5 ml 以下) 加え、ビーカーに時計皿をして加熱する。	3) 3), 4), 5) の操作は、硝酸による有機物分解で処理できなかった試料について行う。 過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また、0.5 ml 以上加えないこと。
4) 過塩素酸白煙が生じたら直ちに時計皿をはずして蒸発乾固する。	
5) 有機物が残っている場合は、3), 4) の操作を繰り返して行って有機物を完全に分解する。	



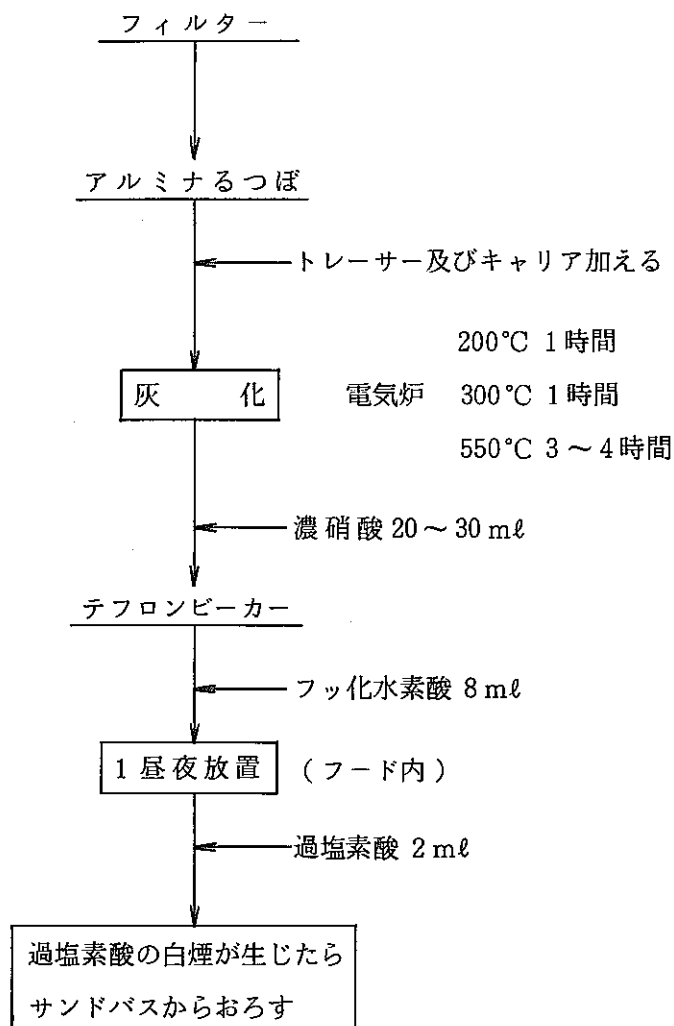
3) スラッジの前処理

操 作	備 考
1) スラッジ試料の適量をアルミるつぼにとり、電気炉で灰化する。	1) 200℃ 1時間, 300℃ 1時間, 550℃ 3～4時間, このときほとんどの有機物は分解する。
2) 灰化した試料を硝酸(1+1) 200ml で浸出する。	2)～7) の操作は, 保護メガネを着用する。また, フードの開口面は, 10cm とすること。
3) 放冷後, ろ過して加熱濃縮する。	
4) 残留有機物の多い試料は, 濃硝酸10ml を加え蒸発乾固する。	
5) 放冷後必要に応じて濃硝酸10ml を加え再溶解した後過塩素酸を数滴(0.5ml 以下) 加え, ビーカーに時計皿をして加熱する。	5) 5), 6), 7) の操作は, 硝酸による有機物分解で処理できなかった試料について行う。 過塩素酸は必ず硝酸存在下で滴下すること。また 0.5ml 以上加えないこと。
6) 過塩素酸の白煙が生じたら時計皿を直ちにはずして蒸発乾固する。	
7) 有機物が残っている場合は, 5), 6) の操作を繰り返して有機物を完全に分解する。	



4) フィルターの前処理

操 作	備 考
1) ダストを捕集したろ紙の 20 枚以下をアルミナるつばにとり、トレーサー及びキャリアを加え電気炉で灰化する。	1) 200℃ 1 時間, 300℃ 1 時間, 550℃ 3～4 時間, この時ほとんどの有機物は分解する。
2) 灰化したろ紙を濃硝酸 20～30ml と水でテフロンビーカーに移す。	2)～5) の操作は, 保護メガネ等を着用すること。またフードの開口面は 10cm とすること。
3) フッ化水素酸 8ml を加え, フード内で 1 昼夜放置する。	3) フッ化水素酸により Si を溶出させる。
4) 過塩素酸 2ml を加えサンドバス上で加熱する。	
5) 過塩素酸の白煙が生じたらサンドバスよりおろす。	



分析に使用する主な酸，アルカリの性質

1. 硝 酸

〔英 nitric acid 独 Salpetersäure〕 HNO_3 の化学式で表わされる純物質またはその水溶液，普通は後者をさす。〔1〕 $\text{HNO}_3 = 63.0$

◦ 構 造：平面構造で分子内に水素結合を有する。

◦ 性 質：無色の液体，吸湿性強く，発煙性が激しい。光に当たると一部分分解する。融点 -42°C ，沸点 86°C （一部水と五酸化二窒素とに分解する）。比重（室温）1.502

〔2〕硝酸水溶液 工業薬品としては次表の規格がある。性質 融点 -0.9222°C (0.266M)， -8.659°C (2.209M)。69.8%硝酸(比重=1.42)は共沸混合物で最高沸点 123°C

名 称	比 重(d_4^{15})	硝 酸 分	亜 硝 酸 分	強 熱 残 分
98 % 硝 酸	1.50 以 上	98.0 % 以上	0.70 % 以下	0.02 % 以下
62 % 硝 酸	1.38 以 上	62.0 % 以上	0.30 % 以下	0.02 % 以下
50 % 硝 酸	1.31 以 上	50.0 % 以上	0.30 % 以下	0.02 % 以下

$^\circ\text{C}$ ，強酸，酸としての強さは 4 M で塩酸，臭化水素酸，過塩素酸よりも弱い（糖転化作用に関して）， $m\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 1, 3, 8$)， $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などの水化物が存在するとされている。濃厚溶液は加熱により分解して一酸化窒素，酸素などを生ずる。希薄溶液は日光によってもほとんど分解しない。70～90%水溶液は 0°C ，暗所では分解しない。濃厚溶液は酸化力が強い。標準酸化電位 $\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4e^- - 0.96\text{V}$ 。イオウ，リンを酸化して硫酸，リン酸を生ずる。多くの金属を溶かして硝酸塩溶液をつくるが，ある種の金属（Fe，Cr，Al，Ca）は濃硝酸と不働態をつくって侵されず希硝酸に溶ける。ヒ素，スズ，アンチモン，モリブデン，バナジウムは不溶性酸化物をつくる。金，白金，イリジウムとは反応しない。有機物をニトロ化する。

◦ 用 途：分析試薬 1) 試料の溶解，有機物の湿式灰化処理などにおもに用いられる。

2) ストロンチウムの分離用試薬：80%硝酸によって硝酸ストロンチウムを沈でんさせ，カルシウムから分離する。

◦ 注 意：皮膚，口，食道，胃などを侵す。吸入すると気管を侵し，肺炎症状を呈する。大気中の許容限界 10 ppm。

2. 塩 酸

塩化水素酸〔英 hydrochloric acid 独 Salzsäure, Chlorwasserstoffsäure〕塩化水素の水溶液をいう。濃塩酸は35%以上でその規格(JIS K 1310-1951)を下表に示す。

	1 号	2 号	3 号
HCl	>37 %	>36 %	>35 %
Fe	<0.0005 %	<0.002 %	
強熱残分	<0.005 %	<0.01 %	

- 性 質：濃厚なものは湿った空气中で著しく発煙する刺激臭のある無色の溶液、一塩基強酸
工業用塩酸は塩化鉄(Ⅲ)などを含有するため黄色を呈す。市販品は37.2%の塩化水素を含む。比重1.19, 定沸点108.584℃で共沸混合物(20.222 wt %HCl)を与える。濃度C(%)と比重dとの関係は、 $C = 200(d - 1)$ で表わされる。
電離度1N-HCl 79.0%(18℃); 0.1N-HCl 92.6%(18℃)非金属とはあまり作用せず多くの金属を常温で溶解して水素を発生する。銅, 鉄, ニッケル, コバルトなどは加熱すれば反応し, ニオブ, タンタル, バナジウム, 金, 銀, 白金族金属などはほとんど反応しない。金属の酸化物は一般に塩酸により塩化物となる。塩酸は過酸化物, 重クロム酸塩, ペルオクソ二硫酸塩, 過マンガ酸塩によって酸化されて塩素を発生し, 炭化物, ホウ化物, ケイ化物などは塩酸によって塩化物となる。
- 用 途：試 薬
- 注 意：濃塩酸は劇薬, 腐食性が強いので濃厚な塩酸を長く皮膚にふれさせると炎症をおこす。

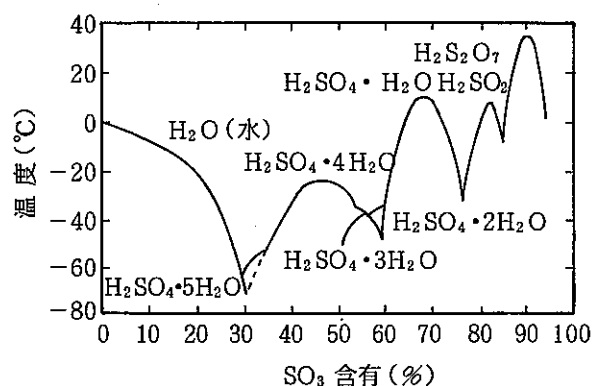
3. 硫 酸

〔英 sulfuric acid 独 Schwefelsäure〕 H_2SO_4 なる化学式で表わされる純物質またはその水溶液をいう。通常は後者をさす。前者にさらに三酸化イオウを溶かし込んだものは発煙硫酸*と呼ぶ。また通常水溶液において、厳密な区分ではないが約90%以上の濃度のものを濃硫酸と呼び、これに対してずっと低い濃度のものをおおだっぱに希硫酸と呼んでいる。市販の濃硫酸は、濃度96%, 比重1.84, 35.9Nのものが最も普通である。また工業用硫酸と区別するため普通の試薬特級, 一級程度の硫酸を純硫酸ということもある。

- 性 質：100%硫酸は無色粘ちような油状液体, 融点10.49°, d_4^{18} 1.834. 熱すると290°で三酸化イオウを発生して分解しはじめ, 317℃で共沸混合物となり, 組成98.54%の水溶液となる。100%硫酸に三酸化イオウを溶かしてつくったいわゆる発煙硫酸を冷却するとピロ硫酸 $H_2S_2O_7$ の結晶が得られるが, 同様に少量の水の存在で冷却する

と一水化物 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (融点 8.62°C , 沸点 290°C , $d_4^{15} 1.842$), 二水化物 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (融点 -38.9°C , 沸点 167°C , $d_4^{15} 1.650$), 四水化物 (融点 -25°C) などが得られる (図参照), 水に溶けて多量の熱を発生し, 硫酸水溶液いわゆる硫酸となるが, これは強い二塩基酸であり, 解離度は 1N で約 51% , 0.1N で約 59% を示す。フッ素とは一部反応してペルオクソ二硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ となり, フッ化水素酸と濃硫酸からはフルオロ硫酸 HSO_3F を生ずる。金属との反応は濃度, 温度などによって異なるが, 一般に希硫酸ではイオン化傾向の水素より大きいものと反応して水素を発生する。イオン化傾向の水素より低い銅, 水銀などに対しても熱濃硫酸では反応して溶かし硫酸塩とする。一般に金属酸化物とは反応して硫酸塩となる。多くの有機化合物に対して付加, スルホン化, 脱水, 酸化などの反応を行なう。

d_4^{15}	Be	H_2SO_4 (%)
1.8385		99.31
1.8415		97.35
1.820	65.0°	90.05
1.735	61.1°	80.24
1.615	55.0°	70.00
1.505	48.4°	60.18
1.400	41.2°	50.11
1.310	34.2°	40.35
1.225	26.4°	30.48
1.145	18.3°	20.26
1.070	9.4°	10.19



- 用 途：分析用試薬（JIS K 8951 - 1961）。
- 注 意：濃硫酸はきわめて強い脱水作用（強い発熱を伴う）およびそれに伴う腐食作用があるので皮膚その他に付着しないよう特に気をつける必要がある。皮膚についたときは大量の水で洗うか、大量の希アンモニア水で洗うとよい。希硫酸でも衣類についたまま放置しておくとおぼろになる。

4. 過塩素酸

〔英 perchloric acid 独 Überchlorsäure, Perchlorsäure〕 $\text{HClO}_4 = 100.5$

試薬 JIS K 8223

- 性 質：無水物：無色発煙性の流動しやすい液体，沸点 $130^\circ\text{C}/1\text{atm}$ （推定），不安定で放置すれば分解し，熱すれば爆発する。水化物：一水化物のほか5種の水化物が知られている。水溶液：無色無臭で酸性を呈し，塩素の酸素酸の中では最も強い酸である。65%溶液の d_4^{52} 1.59628. 定沸点 203°C (HClO_4 72.4%). 50°C における粘度は $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の組成にほぼ相当する濃度で極大を示す。[ClO_4] $^-$ は正四面体構造をもつ，希水溶液は安定で，光により分解せず，また冷時には還元剤も作用しない。濃厚水溶液は吸湿性で空气中で発煙する。
臭素とは反応せず，ヨウ素は酸化されてヨウ素酸となる。イオウとリンは濃酸と沸騰すれば反応する。セレンは冷時溶けて亜セレン酸となる。ヒ素とアンチモンとは三酸化物となり，これは60～70%の熱い酸に溶け，過塩素酸塩として存在するが，溶液を沸騰するといずれも五酸化物となる。20%ぐらいの酸は冷時，たいていの金属に作用して水素を発生する。クロムは60～70%の濃酸と熱しても侵されない。五酸化二リンは脱水作用を示し，ともに蒸留すれば無水物を生ずる。二酸化イオウ，硫化水素，塩化水素，ヨウ化水素によって還元されない。多くの金属酸化物は溶けて過塩素酸塩を生ずる。亜硝酸とは沸騰しても作用しないが，発煙硝酸により分解される。バナジウムとモリブデンの低級酸化物および酸性でチタン（Ⅲ）により還元される。硫酸鉄（Ⅱ）には還元されないが，次亜硫酸塩により還元される。70%以下の酸は有機化合物に作用しない。
- 用 途：1) 分析用試薬. i) 酸化剤：熱時強い酸化力を示すので，鉄鋼や合金鋼，合金鉄などの溶解処理，有機物の湿式灰化に用いられる。後者ではバナジウムが触媒として作用する。多くの場合，硝酸，硫酸などと組み合わせて用いられ，特に有機物処理の場合には，有機物の大部分をあらかじめ硝酸で酸化しておくことがきわめてたいせつである。ii) カリウムの沈でん試薬：過塩素酸カリウムの溶解度は水中でも比較的小さいが，ブチルアルコール—酢酸エチル中でさらに小さくなることを利用し，ナトリウム，アルカリ土類金属からカリウムを分離する。

iii) ほとんどの溶媒中で最も強い酸として作用するので、塩素の非水滴定の際に酸の滴定剤としても最も広く用いられている。2) タンパク質の分別沈でん剤。

- 。注 意：皮膚を腐食する。不純なものは特に分解しやすく爆発の危険があり、純粋なものも長期の保存はむずかしい。紙、木、木炭などに触れたり、アルコール、エーテル、ベンゼンなどと熱すると爆発する。過塩素酸は決して熱源に近い場所に貯えてはならない。火災のときには、過塩素酸の爆発をひき起す事が大である。

5. ふっ化水素酸

HF の化学式で表わし水溶液はふっ化水素酸、ふっ酸という。

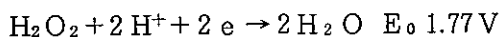
- 。性 質：ふっ化水素は無色の気体でその水溶液は無色の液体で刺激臭および発煙性がある。比重は 0.99，蒸気密度は 0.7，沸点は 19.4℃ である。通常 50～55% 水溶液として特殊ドラムかんやタンクローリーで運ばれている。なお、55% 水溶液は、比重 1.2，沸点 106℃ である。
- 。用 途：冷媒（フロンガス）の製造，ガラスの彫刻，電球のつや消し，殺菌剤，めっき，ふっ化物の製造原料，金属の洗浄（酸洗い），発酵の抑制，黒鉛の灰分除去，鋳造物や溶接面の洗浄などに用いられる。
- 。注 意：目、鼻、のどを強く刺激する。ガスを吸入すると、肺水腫，気管支肺炎をおこす。液が接触すると、目・皮膚に障害を与える。（痛みが激しく薬傷を伴う。）
なお、薄い水溶液（1～2%）が接触した場合、直ちに痛まないが、数時間後に障害が現れる。抑制濃度 2 mg/m³ または 3 ppm 容器は密栓し，なるべく通風のよい冷暗所に保管する。反応装置は，減圧密閉式とし，排気は吸収装置（水，アルカリ液など）で洗浄する。
タンク・配管などを修理する場合は，完全にガスを排出したのちに行う。
ガスを発散する作業場所には，局所排気装置を設ける。
作業場所のなるべく近くに，シャワーおよび洗浄用水道栓を設けておく。作業衣はたびたび洗たくする。漏えいした場合は，保護具を着用し，ソーダ灰または石灰で中和したのち水洗いする。
皮膚に付いた場合は，シャワーまたは大量の流水で洗い，医師の処置を受ける。
目に入った場合は，流水で 15 分間以上洗い，眼科医の処置を受ける。
蒸気を吸入した場合は，安静を保ち，医師の診察を受ける。

6. 過酸化水素

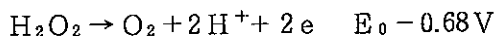
〔英 hydrogen peroxide 独 Wasserstoffperoxyd〕通常水溶液（過酸化水素水）の形で 7 局 I 収載名オキシドールとして市販される。普通 3% 水溶液，30～35% のものは強力オキシドール

といわれる。 $\text{H}_2\text{O}_2 = 34.0$

- 。性 質：無水物は無色，不安定な油状の液体，融点 0.89°C ，沸点 69.7°C (28mmHg)．電離定数 1.5×10^{-12} (20°)で水溶液中ごく微弱な二塩基性酸として解離し， Na_2O_2 と NaHO_2 との2種の塩が存在する．溶解度 水と自由に混合する：エーテルに易容：エタノールに可溶 ベンゼン，石油エーテルに不溶，不安定で $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 46.2 \text{ kcal}$ のように分解しやすい．白金，パラジウム，金，銀のような金属のコロイド，酸化マンガン(Ⅳ)や酸化コバルト(Ⅲ)のような金属酸化物のほかアルカリ，粗雑な固体表面，じんあいなどが触媒となり激しく爆発する．水溶液もまた不安定で，上記触媒のほか，重金属塩(特にアルカリ性において)により接触的に分解される．他方酸性ではかなり安定化され，リン酸，尿酸，馬尿酸，バルピタール，アセトアニリドなどは負触媒となる．市販のオキシドールにはこれら物質を安定剤として含ませている．希薄溶液はカタラーゼによりすみやかに分解される．過酸化水素は強力な酸化剤として働く一方，還元剤としても働く，特に酸素を失いやすい重金属酸化物を金属に還元する．



(プロトン受容体となる場合)



(プロトン供与体となる場合)

たとえば酸性でフェロシアン化カリウムはフェリシアン化カリウムに酸化されるが，アルカリ性ではフェリシアン化カリウムがフェロシアン化カリウムに還元される．また弱アルカリ性でヘミンの存在下ルミノールの酸化発光が見られる．尿素と結晶性付加化合物 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ をつくる．これは約35%の過酸化水素を含み，固形過酸化水素(商品名，Perhydrit または Hyperol)として利用される．

- 。用 途：過酸化水素水が分析用試薬として用いられる。：酸性で鉄(Ⅱ)，スズ(Ⅱ)などの酸化剤，アルカリ性でマンガン(Ⅱ)の二酸化マンガンの酸化剤として，また酸性で二酸化マンガン，二酸化鉛などの還元剤として用いられる．余剰を煮沸によって容易に除ける利点がある．
- 。注 意：有機物との接触をさけ，温度の上昇，動揺をさける．特に濃度の高いものは爆発するから注意を要する．

7. アンモニア水

[aqueous ammonia, ammonia water 独 Ammoniakwasser] アンモニアの水溶液，本邦の市販濃アンモニア水は28%，局方品は10%のアンモニアを含む．

- 。製 法：アンモニアを水に溶かす， 10°C で約670容のアンモニアが水に溶け(重量で水の約半量)

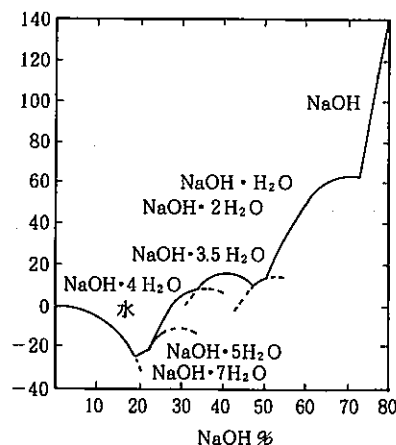
この際著しい発熱を伴うから、冷却しつつ行う必要がある。

- 性 質： アンモニア臭と刺激性の味をもつ無色透明の液体，アルカリ性を呈する。強アルカリが共存するとアンモニア気体の水に対する溶解度は著しく減少する。密度は純水より小さく，濃度の増大とともに減少する。 d_{15}^{15} 0.960 (NH_3 9.91 %), 0.926 (19.87 %), 0.898 (30.37 %)。
- 用 途： 1) 試薬（沈でん剤，pH 緩衝剤など）として重要。2) 医薬品： 7 局 I 外用薬として局所刺激剤，興奮剤，制酸剤，中和剤。
- 注 意： アンモニアが揮散し，また空気中から二酸化炭素そのほかの酸性蒸気を吸収するからゴム，プラスチック，ガラスなどのせんで密せん保存する。温度上昇とともにアンモニアの分圧が著しく増大して爆発することがあるから，冷所（30° 以下）におくこと。また強アルカリ性であるので，皮膚粘膜をはげしく腐食する。アンモニアガスは 5,000 ~ 10,000 ppm で数分間で致命的となる。

8. 水酸化ナトリウム

〔英 sodium hydroxide 独 Natriumhydroxyd〕 $\text{NaOH} = 40.0$ カ性ソーダ（英 caustic soda）ともいう。

- 性 質： 白色の固体で常温では斜方晶系，高温の等軸晶系 β 型との転移温度は 299.6 °C，完全に無水のものは融点 328 °C であるが，実際は水と炭酸塩を含むから融点 318.4 °C，沸点 1390 °C，比重 2.130，融解熱 1.70 kcal/mol，潮解性で水に溶けやすく，その際に多量の熱を出す。溶解熱は水 200 mol に対し 10.10 kcal/mol (18°) 水溶液は強アルカリ性，溶解度水 0°，42 g/100 g : 100°，347 g/100 g : エタノール，グリセリンに易溶： エーテル，アセトン，液体アンモニアに不溶，空气中で水分および二酸化炭素を吸収し炭酸塩を生ずる。熱に対してはきわめて安定で，強熱しても水と酸化物に分解できない。融解塩は金および白金を侵し，ケイ酸塩を溶解するので，融解水酸化ナトリウムの処理には銀またはニッケル製のるつぼを用いる。濃厚水溶液はケイ素と反応してケイ酸ナトリウムおよび水素を生ずる。水溶液は強アルカリ性で，1, 2, 3, 3.5, 4, 5 および 7 水塩が存在し，それらの溶解度曲線は図に示すとおりである。水溶液はアンモニウム塩に作用してアンモニアを遊離させ，また多くの金属塩の水溶液から水酸化物を沈でんさせる。しかし Pb, Sb, Sn, Al, Cr および Zn の水酸化物は両性なので，水酸化ナトリウムをさらに過



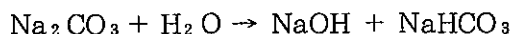
剰に加えるとふたたび溶解する。ケイ酸塩、リン酸塩、硫酸塩とともに融解すると水溶性のナトリウム塩を生ずるので、分析上アルカリ融解*として不溶性の塩の溶解にしばしば用いられる。一酸化炭素と反応してギ酸ナトリウムを生じ、油脂をけん化*して脂肪酸ナトリウムおよびグリセリンを生ずる。タンパク質、セルロースなどの有機物を分解する作用が強い。

- 用 途：分析試薬、乾燥剤、二酸化炭素吸収剤として用いられる。
- 注 意：劇薬、中毒の場合は多量の水または酢を服用、植物油、生卵の飲用もよい。蛋白を溶解する性質がきわめて強いので、皮膚にふれるとはげしく腐食し、粘膜に対してはその作用がきわめてはげしい。皮膚にふれると水で洗っても容易にとれないので、この場合5～10%の硫酸マグネシウム溶液で洗浄すればよい。目にはいった場合は多量のホウ酸水で洗う。

9. 炭酸ナトリウム

〔英 sodium carbonate 独 Natriumcarbonat〕 $\text{Na}_2\text{CO}_3=106.0$ 炭酸ソーダまたはソーダと俗に呼ばれ無水塩はソーダ灰*、十水塩は洗たくソーダ、結晶ソーダとも呼ばれる。化学工業上最も重要な製品の一つである。

- 精 製：一般に工業塩には微量の Cl, Fe, SiO_2 が含まれるので、水溶液を加温して二酸化炭素を通じ、純粋な炭酸水素ナトリウムをつくってから、これを白金ざらまたは上質磁性ざらの中で加熱分解して無水塩とする。
- 性 質：無水塩は白色の粉末で吸湿性があり、融点 851°C 、比重 2.533、溶解度水 0°C 、7.1 g/100 g； 104°C 、48.5 g/100 g、エタノール、エーテルに不溶、十、七および一水塩がある。水溶液より 32.08°C 以下で結晶させると十水塩を、 $32.08\sim 35.27^\circ\text{C}$ では七水塩を、 35.27°C 以上では一水塩を析出する。一水塩は白色、斜方晶系結晶、潮解性、比重 1.55、 100°C 以上で結晶水を失う。溶解度水 40°C 、48.9 g/100 g；グリセリン 25°C 、14 g/100 g、エタノール、エーテルに不溶、七水塩は無色、斜方晶系結晶、比重 1.51、十水塩は単斜晶系結晶、風解性、比重 1.46、溶解度水 0°C 、21.5 g/100 g； 30°C 、238 g/100 g；エタノールに不溶、水溶液は加水分解して強いアルカリ性を示す。



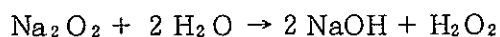
また二酸化炭素を吸収して炭酸水素ナトリウムを生成する。

- 用 途：1) 容量分析用標準試薬 JIS K 8005 - 1964 : $500\sim 650^\circ\text{C}$ に40～50 分間保って乾燥した後硫酸デシケーター中で放冷する。塩基の標準物質として酸標準液の標定に広く用いられている。このとき、指示薬にはメチルオレンジまたはブロムクレゾールグリーンを用いる。

10. 過酸化ナトリウム

〔英 sodium peroxide 独 Natriumperoxyd〕 $\text{Na}_2\text{O}_2 = 78.2$ 二酸化ナトリウムともいわれる。超酸化ナトリウム NaO_2 も報告されている。

- 構造：無水物は、塩化水素(I)型構造に似ているといわれ、 $\text{Na}^+[\text{O}-\text{O}]^{2-}\text{Na}^+$ が連なるらしい。
- 性質：正方晶系、淡黄色の粉末、加熱すると黄色になり冷却するとともにもどる。融点 460°C 、比重 2.805、常温で水と激しく反応して酸素を発生し水酸化ナトリウムを生ずる。冷水または酸性溶液では過酸化水素を生ずる。



エタノールと反応して過酸化水素ナトリウムを生ずる。強い酸化剤で二酸化炭素と反応して炭酸ナトリウムと酸素を、一酸化炭素とでは炭酸ナトリウムを生ずる。有機物と混合すると発火または爆発する。また湿った空气中で粉末アルミニウムと混合すると爆発する。

- 用途：1) 分析試薬：ケイ酸塩や天然物とともに融解するとこれらを分解するので、分析の前処理にしばしば用いられる。この際融解した過酸化ナトリウムは白金を侵すのでニッケル（金または銀）のるつぼを用いる。また、強アルカリ性溶液中で、クロム(Ⅲ)をクロム酸イオンにまで酸化させるのに用いられる。2) 二酸化炭素吸収剤。3) 融解して小立方体に固めたものはオキソン（英 Oxone）という商品名で酸素発生剤。
- 注意：水によって激しい反応をおこし、水酸化ナトリウムと酸素になる。酸化性が強いから可燃性物質にふれると発火することがある。従って密せんで保存する。