PNCT N8520 86-11
PNCT N852-83-15 (Rev.)

動力炉・核燃料開発事業団東海事業所標準分析作業法

周辺環境管理編

Manual of Standard Procedures for Environmental Sampling and Analysis.

1986年4月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

PNCT N8520 86−11
1 9 8 6 年 4 月

動力炉・核燃料開発事業団東海事業所標準分析作業法
周辺環境管理編

岩井　誠*
石田順一郎,* 宮河　直人,* 渡辺　均*
林　直美,* 武石　稔,* 佐藤　悦朗*
田川　博,** 並木　篤,* 住谷　秀一*

要　　旨

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

このマニュアルは1983年6月に改訂作成されたもの（PNCT N852－83－15）を全面的に見直し，その後の改良等を折り込んで改訂したものである。今後さらに改訂する必要が生じた場合は，適宜改訂し，本資料に追加或いは差し替えることとする。

1972年8月　PNCI　N841−72−29（初版）
1975年3月　PNCT　852−75−08（第1回改訂）
1979年4月　PNCT　852−79−09（第2回改訂）
1983年6月　PNCT N852−83−15（第3回改訂）

＊　安全管理部環境安全課
＊＊ 大洗工学センター安全管理部

PNCT N8520 86-11
Apr., 1986

Manual of Standard Procedures for Environmental Sampling and Analysis

M. Iwai
J. Ishida, N. Miyagawa, H. Watanabe,
N. Hayashi, M. Takeishi, E. Sato,
H. Tagawa, A. Namiki and S. Sumiya

Abstract

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

The fourth edition was published in 1983 (PNCT N852-83-15). Almost all analytical procedures have been modified for these three years, so the fifth edition revised entirely was to be published this time.

First Edition	PNCl N841-72-29	(August, 1972)
Revision 1	PNCT 852-75-08	(March, 1975)
Revision 2	PNCT 852-79-09	(April, 1979)
Revision 3	PNCT N852-83-15	(June, 1983)

Health and Safety Division, Tokai Works.

目　　次

－陸上環境－

〔タイトル〕	〔コード番号〕	頁
大気ダスト中の全α放射能測定法	41・224・58・ALPHA・01(1986)	陸－ 1
大気ダスト中の全β放射能測定法	41・224・58・BETA・01(1986)	陸－ 3
大気ダスト中の^{90}Sr分析法	41・224・51・SR90・01(1986)	陸－ 5
大気ダスト中の^{137}Cs分析法	41・224・55・CS137・01(1986)	陸－ 19
大気ダスト中の^{239,240}Pu分析法	41・224・54・PU・01(1986)	陸－ 21
大気ダスト中の^{241}Am分析法	41・224・54・AM241・01(1986)	陸－ 29
大気中^{3}Hの採取および前処理法	41・123・・H3・01(1986)	陸－ 43
大気中の^{3}H分析法	41・223・57・H3・01(1986)	陸－ 53
大気中のCO_2捕集法	41・123・・・01(1986)	陸－ 57
環境試料中の^{14}C分析法	41・57・C14・01(1986)	陸－ 63
大気中^{131}I分析法	41・223・55・I131・01(1986)	陸－ 69
雨水の採取および前処理法	41・122・・・01(1986)	陸－ 71
雨水中の全β放射能測定法	41・222・58・BETA・01(1986)	陸－ 73
雨水中の^{3}H分析法(蒸留法)	41・222・57・H3・01(1986)	陸－ 75
降下塵の捕集法	41・125・・・01(1986)	陸－ 83
降下塵中の全β放射能測定法	41・225・58・BETA・01(1986)	陸－ 85
飲料水・湖沼水の採取法	41・121・・・01(1986)	陸－ 89
飲料水中の全α放射能測定法	41・221・58・ALPHA・01(1986)	陸－ 91
飲料水・湖沼水中の全β放射能測定法	41・221・58・BETA・01(1986)	陸－ 93
飲料水・湖沼水中の^{3}H分析法	41・221・57・H3・01(1986)	陸－ 97
農作物の採取および前処理法	41・128・・・01(1986)	陸－ 99
農作物中の全β放射能測定法	41・228・58・BETA・01(1986)	陸－101
農作物灰中の^{90}Sr分析法	41・228・51・SR90・01(1986)	陸－105
農作物中の^{131}I分析法	41・228・55・I131・01(1986)	陸－107
農作物中の^{137}Cs分析法	41・228・55・CS137・01(1986)	陸－109
農作物灰中の^{239,240}Pu分析法	41・228・54・PU・01(1986)	陸－111
農作物灰中の^{241}Am分析法	41・228・54・AM241・01(1986)	陸－117
牛乳の採取および前処理法	41・129・・・01(1986)	陸－131
牛乳中の全β放射能測定法	41・229・58・BETA・01(1986)	陸－133

牛乳中の^{90}Sr分析法	41・229・51・SR90	・01(1986)	陸−135
牛乳中の^{131}I分析法	41・229・55・I131	・01(1986)	陸−137
表土の採取および前処理法	41・126・ ・	・01(1986)	陸−139
表土中の全β放射能測定法	41・226・58・BETA	・01(1986)	陸−141
表土中の^{90}Sr分析法	41・226・51・SR90	・01(1986)	陸−145
表土中の^{137}Cs分析法	41・226・55・CS137	・01(1986)	陸−147
表土中の^{239,240}Pu分析法	41・226・54・PU	・01(1986)	陸−149
表土中の^{241}Am分析法	41・226・54・AM241	・01(1986)	陸−151
環境試料中^{129}Iおよび^{127}Iの放射化分析法	41・ ・52・I	・01(1986)	陸−153
よう素分析用試料燃焼装置の操作方法	41・ ・90・I	・01(1986)	陸−169
放射化分析のための石英アンプル作成法	41・ ・90・I	・01(1986)	陸−187
土壌および海藻中の安定よう素の分析法(蒸留法)	41・ ・90・I	・01(1986)	陸−197
土壌および海藻中の安定よう素の分析法(炭酸アルカリ塩焙焼法)	41・ ・90・I	・02(1986)	陸−203
河川水の採取法	41・121・ ・	・01(1986)	陸−211
河川水中の全β放射能測定法	41・221・58・BETA	・01(1986)	陸−213
河川水中の^{3}H分析法	41・221・57・H3	・01(1986)	陸−215
河底土の採取および前処理法	41・127・ ・	・01(1986)	陸−217
河底土中の全β放射能測定法	41・127・58・BETA	・01(1986)	陸−219
河底土および土壌中のウラン分析法(TBP抽出法)	41・127・54・U	・01(1986)	陸−221

− 海洋環境 −

海水および海岸水の採取法	41・111・ ・	・01(1986)	海− 1
海水中の全β放射能測定法	41・211・58・BETA	・01(1986)	海− 3
海水中の^{3}H分析法	41・211・57・H3	・01(1986)	海−11
海水中の^{90}Sr分析法	41・211・51・SR90	・01(1986)	海−13
海水中の^{95}Zr−^{95}Nb分析法	41・211・51・Zr95	・01(1986)	海−25
海水中の放射性ルテニウムの分析法	41・211・51・RU106	・01(1986)	海−37
海水中の放射性セシウムの分析法	41・211・51・CS137	・01(1986)	海−47
海水中の^{137}Csの分析法	41・211・55・CS137	・02(1986)	海−53
海水中の放射性セリウムの分析法	41・211・51・CE144	・01(1986)	海−57
海水中の$^{239\ 240}$Pu分析法	41・211・54・PU	・01(1986)	海−69
海水中の^{241}Am分析法	41・211・54・AM241	・01(1986)	海−77
海底土海岸砂の採取および前処理法	41・112・ ・	・01(1986)	海−91

海底土中の全β放射能測定法	41・212・58・BETA	・01(1986)	海－ 93
海底土,海岸砂および土壌中の^{90}Sr放射能測定法	41・212・51・SR90	・01(1986)	海－ 95
海底土中の^{95}Zr－^{95}Nb分析法	41・212・55・Zr 95	・01(1986)	海－109
海底土中の放射性ルテニウムの分析法	41・212・51・RU106	・01(1986)	海－111
海底土・海岸砂中の^{137}Cs分析法	41・212・55・CS137	・01(1986)	海－121
海底土中の放射性セリウム分析法	41・212・51・CE144	・01(1986)	海－123
海底土,海岸砂および土壌中の^{239,240}Pu分析法	41・212・54・PU	・01(1986)	海－135
海底土,海岸砂および土壌中の^{241}Am分析法	41・212・54・AM241	・01(1986)	海－143
魚介類の採取および前処理法	41・113・ ・	・01(1986)	海－157
海藻類の採取および前処理法	41・114・ ・	・01(1986)	海－161
海産生物灰中の全β放射能測定法	41・213・58・BETA	・01(1986)	海－163
海産生物灰および農作物灰中の^{90}Sr分析法	41・213・51・SR90	・01(1986)	海－165
海産生物灰中の^{95}Zr－^{95}Nb分析法	41・213・51・ZR95	・01(1986)	海－177
海産生物灰の^{95}Zr－^{95}Nb分析法	41・213・55・ZR95	・02(1986)	海－189
海産生物灰中の放射性ルテニウムの分析法	41・213・51・RU106	・01(1986)	海－191
海産生物灰中の放射性セシウムの分析法	41・213・51・CS137	・02(1986)	海－199
海産生物灰中の^{137}Cs分析法	41・213・55・CS137	・01(1986)	海－205
海産生物灰中の放射性セリウムの分析法	41・213・51・CE144	・01(1986)	海－207
海産生物灰中の^{239,240}Puの分析法	41・213・54・PU	・01(1986)	海－219
海産生物灰中の^{241}Amの分析法	41・213・54・AM241	・01(1986)	海－225
海水および河川水中のウランの分析法	41・211・54・U	・01(1986)	海－239
環境試料中の安定ストロンチウムの分析法	41・ ・90・SR	・01(1986)	海－247
海底土中の安定セリウムの分析法	41・ ・90・CE	・01(1986)	海－251

－機器分析－

Ge(Li)検出器を用いたγ線スペクトロメトリ(自動解析法)	40・501・55・GELI	・01(1986)	機－ 1
Si半導体検出器を用いたα線スペクトロメトリ(自動解析法)	40・501・54・SI	・01(1986)	機－39

－内部被曝管理－

(Bioassay)

尿中のウランの分析法	42・241・54・U	・01(1986)	内－ 1
尿中の^{239,240}Puの分析法(イオン交換法)	42・241・54・PU	・01(1986)	内－ 7
尿中の^{239,240}Puの分析法(TOA抽出法)	42・241・54・PU	・02(1986)	内－13
糞中のウランの分析法	42・242・54・U	・01(1986)	内－21
糞中の^{239,240}Puの分析法(イオン交換法)	42・242・54・PU	・01(1986)	内－29
糞中の^{239,240}Puの分析法(TOA抽出法)	42・242・54・PU	・02(1986)	内－37

陸上環境

大気ダスト中の全α放射能測定法

1. 要　旨

大気中のダストを捕集したろ紙からのα線をエネルギ区分なしに測定し，ウランの標準線源との比較により大気中ダストのα放射能を〔μCi／cm³ air〕の単位で求める方法である。

2. 適用範囲

本法は大気ダスト中の全α分析に適用する。B.G 0.1 cpm，測定時間 200 分，計数効率30%の場合，B.G計数の標準偏差の 3 倍を検出限界とすると，検出限界値は 0.2 pCi／試料である。

3. 機　器

1) U_3O_8 標準線源（ 2″φ，およそ 500 dpm 程度）
2) ステンレス製試料皿（ 2″φ ）
3) シンチレーションα線計数装置　ZnS（Ag）

4. 測　定

作　業　手　順	備　考
1）大気中ダストを捕集したろ紙を測定用試料皿に入れて実験室に持ち帰り，自然界に存在するラドンおよびトロンの娘核種の減衰を待つため少なくとも 3 日間以上放置しておく。 2）α用 ZnS（Ag）計数装置で 200 分計測する。 3）測定用試料皿にろ紙を入れたものを，バックグラウンド試料として試料と同様に 200分計測する。	2）試料の計測前にウラン標準線源を 30 分測定する。

5. 計　算

$$C = \left(\frac{S_1}{t_{s1}} - \frac{B}{t_b}\right) \times \frac{100}{E} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{Q} \times 10^{-6}$$

$$\sigma C = \sqrt{\frac{S_1}{t_{s1}^2} + \frac{B}{t_b^2}} \times \frac{100}{E} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{Q} \times 10^{-6}$$

ここで,

C：全α放射能濃度（μCi／cm³）

σC：Cの標準偏差（1σ）

S_1：試料のカウント数

B：バックグラウンドのカウント数

t_{s1}：S_1の計数時間（分）

t_b：Bの計数時間（分）

E：計数効率（%）

計数効率は次式によって算出する。

$$E = \frac{\left(\frac{S_2}{t_{s2}} - \frac{B}{t_b}\right)}{K} \times 100$$

K：比較試料（U_3O_8）の壊変率（dpm）

S_2：比較試料のカウント数

t_{s2}：S_2の計数時間（分）

Q：ダストサンプラにより吸引された空気の総流量（cm³）

空気の総流量は次式によって算出する。

$$Q = \frac{q_1 + q_2}{2} (t_2 - t_1) \times 1000$$

q_1：ろ紙の設置時流量（ℓ／分）

q_2：ろ紙の除去時流量（ℓ／分）

t_1：ろ紙設置時刻

t_2：ろ紙除去時刻

ただし，（$t_2 - t_1$）の単位は分である。

大気ダスト中の全β放射能測定法

1. 要　旨

大気中のダストを捕集したろ紙からのβ線をエネルギ区分なしに測定し，ウランの標準線源との比較により大気中ダストのβ放射能を〔μCi／cm³ air〕の単位で求める方法である。

2. 適用範囲

本法は，大気ダスト中の全β分析に適用する。B.G 30 cpm，測定時間200分，計数効率30%の場合，B.G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は2.5 pCi／試料である。

3. 機　器

1）U_3O_8 標準線源（2″Ø，およそ500 dpm程度）
2）ステンレス製試料皿（2″Ø）
3）GM計数装置（端窓型）

4. 測　定

1）大気中ダストを捕集したろ紙を測定用試料皿に入れて実験室に持ち帰り，自然界に存在するラドンおよびトロンの娘核種の減衰を待つため少なくとも3日間以上放置しておく。 2）50 mmØ GM計数装置で200分計測する。 3）測定用試料皿にろ紙を入れたものを，バックグラウンド試料として試料と同様に200分計測する。	2）試料の計測前にウラン標準線源を30分測定する。

5. 計　算

$$C=\left(\frac{S_1}{t_{s_1}}-\frac{B}{t_b}\right)\times\frac{100}{E}\times\frac{1}{2.22}\times\frac{1}{Q}\times 10^{-6}$$

$$\sigma C=\sqrt{\frac{S_1}{t_{s1}^2}+\frac{B}{t_b^2}}\times\frac{100}{E}\times\frac{1}{2.22}\times\frac{1}{Q}\times 10^{-6}$$

ここで

C：全β放射能濃度（μCi／cm^3）

σC：Cの標準偏差（1σ）

S_1：試料のカウント数

B：バックグラウンドのカウント数

t_{s1}：S_1の計数時間（分）

t_b：Bの計数時間（分）

E：計数効率（％）

計数効率は次式によって算出する。

$$E = \frac{\left(\frac{S_2}{t_{s2}} - \frac{B}{t_b}\right)}{K} \times 100$$

K：比較試料（U_3O_8）の壊変率（dpm）

S_2：比較試料のカウント数

t_{s2}：S_2の計数時間（分）

Q：ダストサンプラにより吸引された空気の総流量（cm^3）

空気の総流量は次式によって算出する。

$$Q = \frac{q_1 + q_2}{2}(t_2 - t_1) \times 1000$$

q_1：ろ紙の設置時流量（ℓ／分）

q_2：ろ紙の除去時流量（ℓ／分）

t_1：ろ紙設置時刻

t_2：ろ紙除去時刻

ただし，（$t_2 - t_1$）の単位は分である。

大気ダスト中の^{90}Sr分析法

1. 要　旨

大気中のダストをHE－40Tろ紙で捕集し，ろ紙を白金皿に入れ電気炉を用いて灰化する。次に硝酸，過酸化水素水で湿式灰化したのち，シュウ酸塩としてSrを捕集する。さらにクロム酸バリウムの沈殿を作ることによりラジウムを除去したのち，炭酸塩として精製し，Y^{3+}, La^{3+}, Fe^{3+} を加え，スカベンジを行ない10～14日保存する。この溶液にY担体を加え生成した^{90}Yをミルキングし，シュウ酸イットリウム($Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$)沈殿として$\beta^-$線計測を行い，^{90}Srを定量する。

2. 適用範囲

本法は大気ダスト中の^{90}Srの分析に適用する。B.G 1 cpm，計数時間100分，計数効率40％，分析回収率60％の場合，B.G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は1pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試　薬

1) Sr担体溶液（0.1g Sr／mℓ）：硝酸ストロンチウム$Sr(NO_3)_2$ 243.94gを0.3M塩酸で溶解して1000mℓにする。

2) Ba担体溶液（10mg Ba／mℓ）：結晶塩化バリウム$BaCℓ_2 \cdot 2H_2O$ 17.8gを0.5M塩酸で溶解して1000mℓにする。

3) Y担体溶液（10mg Y／mℓ）：塩化イットリウム$YCℓ_3 \cdot 6H_2O$ 6.894gを0.2M塩酸で溶解して正確に200mℓにする。なおこの塩化イットリウムは無放射能の試薬である。

4) La担体溶液（10mg La／mℓ）：硝酸ランタン$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 31.2gを0.5M硝酸で溶解して1000mℓにする。

5) Fe担体溶液（20mg Fe／mℓ）：結晶塩化第2鉄$FeCℓ_3 \cdot 6H_2O$ 96.8gを0.5M塩酸で溶解して1000mℓにする。

6) 6M酢酸アンモニウム溶液：酢酸アンモニウムCH_3COONH_4 462.5gを水で溶解して1000mℓにする。

7) 1％炭酸アンモニウム溶液：炭酸アンモニウム$(NH_4)_2CO_3$ 10gを水で溶解して1000mℓにする。

8) 0.6％酢酸アンモニウム溶液：酢酸アンモニウムCH_3COONH_4 6gを水で溶解して1000mℓにする。

9) 0.1％シュウ酸アンモニウム溶液：シュウ酸アンモニウム$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 1gを水で溶

解して1000mℓにする。

10) 1.5Mクロム酸カリウム溶液：クロム酸カリウム K_2CrO_4 291.3g を水に溶解して1000mℓにする。

11) 硝酸カルシウム溶液（100mg／mℓ）：硝酸カルシウム $Ca(NO_3)_2$ 298g を水に溶解して500mℓとする。

12) アンモニア水 NH_4OH：アンモニア水，アンモニア水（1＋100）

13) 塩化アンモニウム　$NH_4Cℓ$

14) 水酸化ナトリウム　NaOH

15) 炭酸ナトリウム　Na_2CO_3

16) 硝酸　HNO_3

17) 塩酸　HCℓ：塩酸（1＋1）

18) シュウ酸　$H_2C_2O_4$

19) 過酸化水素水　H_2O_2（30％）

20) フッ化水素酸　HF（46％）

装　置

1) 低バックグラウンド放射能測定装置

2) pHメータ

3) 原子吸光分析装置

4) 電気炉：自動制御式1000℃用

5) アスピレータ

6) ガラスフィルタ（25G−4）

4. 安　全

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

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) ダストを捕集したろ紙を白金皿に入れ，電気炉で550℃約4時間灰化する。 2) 灰試料を500mℓコニカルビーカに移し，Sr担体溶液10mℓを加える。 3) 硝酸100mℓ，過酸化水素水10mℓを加え，時	

操　　作	備　　考
計皿で蓋をして，1時間煮沸浸出する。	
4) 温かいうちにメンブランフィルタ(3μm，47mmφ)でろ過し，水で3回洗浄する。ろ液，洗液は500mℓビーカに受け，砂浴上で100mℓ以下まで濃縮する。	
5) 残渣を白金皿に移し，フッ化水素酸5mℓ，硝酸10mℓを加え蒸発乾固する。	
6) 硝酸5mℓを加え蒸発乾固する。	
7) 硝酸5mℓ，水20mℓを加え加温溶解する。	
8) 白金皿の溶液を4)のビーカに加える。水で洗浄し，洗液も合わせる。	
9) Fe担体溶液1mℓと水を加えて全量を300mℓにしたのち，煮沸して炭酸ガスを完全に追い出す。	
10) 撹拌しながらアンモニア水を少量ずつ加え水酸化物の沈殿を生成する。 沈殿は約10分加温熟成する。	10) 煮沸後，急に撹拌すると突沸するので静かに撹拌してから少量ずつアンモニア水を加える。
11) 沈殿をろ紙(5A，11cmφ)でろ過し，温アンモニア水(1+100)で3回洗浄する。ろ液は1ℓビーカに受け，沈殿は捨てる。	11) Pu，Am系統分析を行う場合は，水酸化物沈殿を硝酸で溶解する。 以下Pu，Am分析マニアル参照
12) 放冷後，ろ液に硝酸を加え約pH 3に調整する。硝酸カルシウム溶液2mℓ，シュウ酸30gを加え，溶解したのち，アンモニア水でpH 4.2に調整してシュウ酸塩を生成する。沈殿は3～5時間加温熟成後一晩放置する。	
13) 沈殿をメンブランフィルタ(8μm，47mmφ)でろ過し0.1%シュウ酸アンモニウム溶液で3回洗浄する。ろ液し洗液は捨てる。	
14) 沈殿をろ紙ごと磁製るつぼに移し，砂浴上で乾燥後，電気炉に入れ600℃で3時間灰化する。	
15) 灰化試料を50mℓコニカルビーカに移し水で沈殿を湿したのち，硝酸を滴下し，溶解する。	15) 沈殿量に応じて硝酸の量を調整する。
16) 磁製るつぼに硝酸を10mℓ加え，加温溶解し，ビーカに合わせる。磁製るつぼを，水で洗浄し，洗液も500mℓビーカに合わせる。	
17) Fe担体溶液2mℓと水を加え全量を200mℓとしたのち，煮沸して炭酸ガスを完全に追い出す。	
18) 撹拌しながらアンモニア水を少量ずつ加え，水	18) 煮沸後，急に撹拌すると突沸するの

操　　作	備　　考
酸化物の沈殿を生成する。沈殿は約10分加温熟成する。	で静かに撹拌してから少量ずつアンモニア水を加える。
19) 沈殿はろ紙(5A, 11cmφ)でろ過し，過アンモニア水(1+100)で3回洗浄する。ろ液，洗液は300mℓビーカに受け，沈殿は捨てる。	
20) ろ液をよく撹拌してから砂浴上で200mℓまで濃縮し，Ba担体溶液2mℓ，6M酢酸アンモニウム溶液2mℓを加える。	
21) 放冷後アンモニア水と6M酢酸溶液で，pH 5.0に調整する。	
22) 溶液を約60℃まで加温してよく撹拌しながら1.5Mクロム酸カリウム溶液を1mℓ加え，クロム酸バリウム沈殿ができるまでガラス棒で撹拌する。沈殿は3～5時間加温熟成する。	22) ホットプレート上，80℃で加温熟成する。
23) 沈殿をメンブランフィルタ(0.45μm, 47mmφ)でろ過し，0.6%酢酸アンモニウム溶液で3回洗浄する。ろ液，洗液は1ℓビーカに受ける。沈殿は捨てる。	
24) ろ液に水を加え全量を700mℓにし，水酸化ナトリウム7gと炭酸ナトリウム40gを加え，ガラス棒で撹拌して炭酸塩の沈殿を生成する。沈殿は3～5時間加温熟成する。	24) ホットプレート上，80℃で加温熟成する。
25) 沈殿はガラスフィルタ(25G−4)でろ過し，1%炭酸アンモニウム溶液で3回洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	25) 沈殿の量に応じて硝酸の量は調整する。硝酸を加えると，激しく反応するので時計皿で覆うようにする。
26) 沈殿を硝酸で溶解し，500mℓコニカルビーカに入れる。ガラスフィルタは水で3回洗浄し，洗液も500mℓビーカに合わせる。	
27) 溶液を砂浴上で200mℓまで濃縮する。	
28) 過酸化水素水を1～2滴入れ，クロム酸を還元したのち，La 0.5mℓ，Y 0.5mℓ，Fe 2mℓの各担体溶液を加え，水酸化物の沈殿を生成する。沈殿は約10分加温熟成後，ろ紙(5A, 11cmφ)ろ過し，温アンモニア水(1+100)で3回洗浄する。 ろ液，洗液は，500mℓコニカルビーカに受け沈殿は捨てる。	28) (イ) 煮沸後，急に撹拌すると突沸するので静かに撹拌し，アンモニア水を少量ずつ加える。 (ロ) ろ液が濁っている場合は溶液を硝酸酸性に戻したのちFe担体溶液のみ加え28)の操作を繰り返す。

操　　作	備　　考
29) ろ液をよく撹拌してから砂浴上で約150mℓまで濃縮し，アンモニアを追い出す。放冷後，硝酸7mℓY担体溶液1mℓを加え250mℓメスフラスコに移し水を加えて250mℓにする。	29) 濃縮後溶液に沈殿がある場合は，硝酸を加える前にろ紙(5A，11cmφ)でろ過する。
30) よく撹拌したのち，メスフラスコより，500μℓを100mℓフラスコに取り，水を加えて100mℓに希釈し原子吸光分析用の試料とする。	
31) 250mℓメスフラスコ中の試料は10日～14日間保存する。	31) ^{90}Sr－^{90}Yが放射平衡に達するまで保存する。
32) 試料を500mℓコニカルビーカに移し，塩化アンモニウム10gを加え，煮沸して炭酸ガスを追い出した後，アンモニア水を加え，生成した水酸化イットリウム沈殿を約10分加温熟成する。	
33) 沈殿をろ紙(5A，11cmφ)でろ過し，温アンモニア水(1+100)で3回洗浄する。	33) 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，150mℓまで濃縮し，硝酸5mℓを加え，元の250mℓメスフラスコに保存する。
34) 沈殿を温塩酸(1+1)15mℓで溶解し，温水でろ紙を十分洗浄する。ろ液は，32)の500mℓコニカルビーカに受ける。水150mℓ，塩化アンモニウム10gを加え煮沸後，アンモニア水を加え，生成した沈殿を約10分加温熟成する。	
35) 沈殿をろ紙(5A，11cmφ)でろ過し，温アンモニア水(1+100)で3回洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	
36) 沈殿を温塩酸(1+1)15mℓで溶解し，水でろ紙を3回洗浄する。ろ液は34)の500mℓコニカルビーカに受ける。	
37) 試料を100mℓビーカに移し，シュウ酸2gを加え溶解する。	
38) アンモニア水を加えてpHを1.5に調整し，シュウ酸イットリウムの沈殿を生成する。沈殿は約1時間加温熟成する。	
39) ろ過棒を用い沈殿をメンブランフィルタ(0.45μm，24mmφ)でろ過し，水で1回洗浄する。	39) 放射能試料皿とメンブランフィルタの重量をあらかじめ測っておく。
40) 放射能測定皿にろ紙ごと移し，赤外線ランプで乾燥する。完全に乾燥させたのち，秤量し，ろ紙	

操　　作	備　　考
放射能測定皿の重量を差し引いて沈殿の重量を求める。	$Y回収率(\%) = \frac{Y量(mg)}{33.96(mg) \times 0.998} \times 100$ ICP法：放射能測定終了後塩酸4mℓでシュウ酸イットリウムを溶解する。100mℓメスフラスコに移し，水を加えて標線に合せる。ICPを用いてY量を測定する。 $Y回収率(\%) = \frac{Y量(mg)}{10(mg) \times 0.998} \times 100$
42) 試料を低バックグラウンド放射能測定装置で測定する。	
43) 操作30)で分取した試料液を原子吸光分析法で測定しSrの回収率を求める。	43) 原子吸光装置の条件 波　　長：460.7nm 光源電流：10 mA 燃料ガス：アセチレン 3.5ℓ/min 空　　気 17ℓ/min
44) 6.計算に従い ^{90}Sr 量を求める。	

6. 計　算

$$C = \left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b}\right) \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{D_1}{D_2} \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{0.998}$$

$$\sigma C = \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{D_1}{D_2} \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{0.998}$$

ここで

C：^{90}Sr 放射能濃度（pCi／cm^3）

σC: Cの標準偏差（1σ）

N_s：試料の計数値

N_b：バックグラウンドの計数値

t_s：試料の計測時間（分）

t_b：バックグラウンドの計測時間（分）

E：測定器の計数効率（％）

R：回収率（％）$= \dfrac{\text{原子吸光による全Sr回収量(g)}}{\text{担体Sr量(g)}+\text{試料中安定Sr量(g)}} \times$ Y担体回収率（％）

D_1：計測時間中の減衰補正

D_2：Y分離後測定開始までの減衰補正

Q：サンプリング流量（cm^3）

7. 文　献

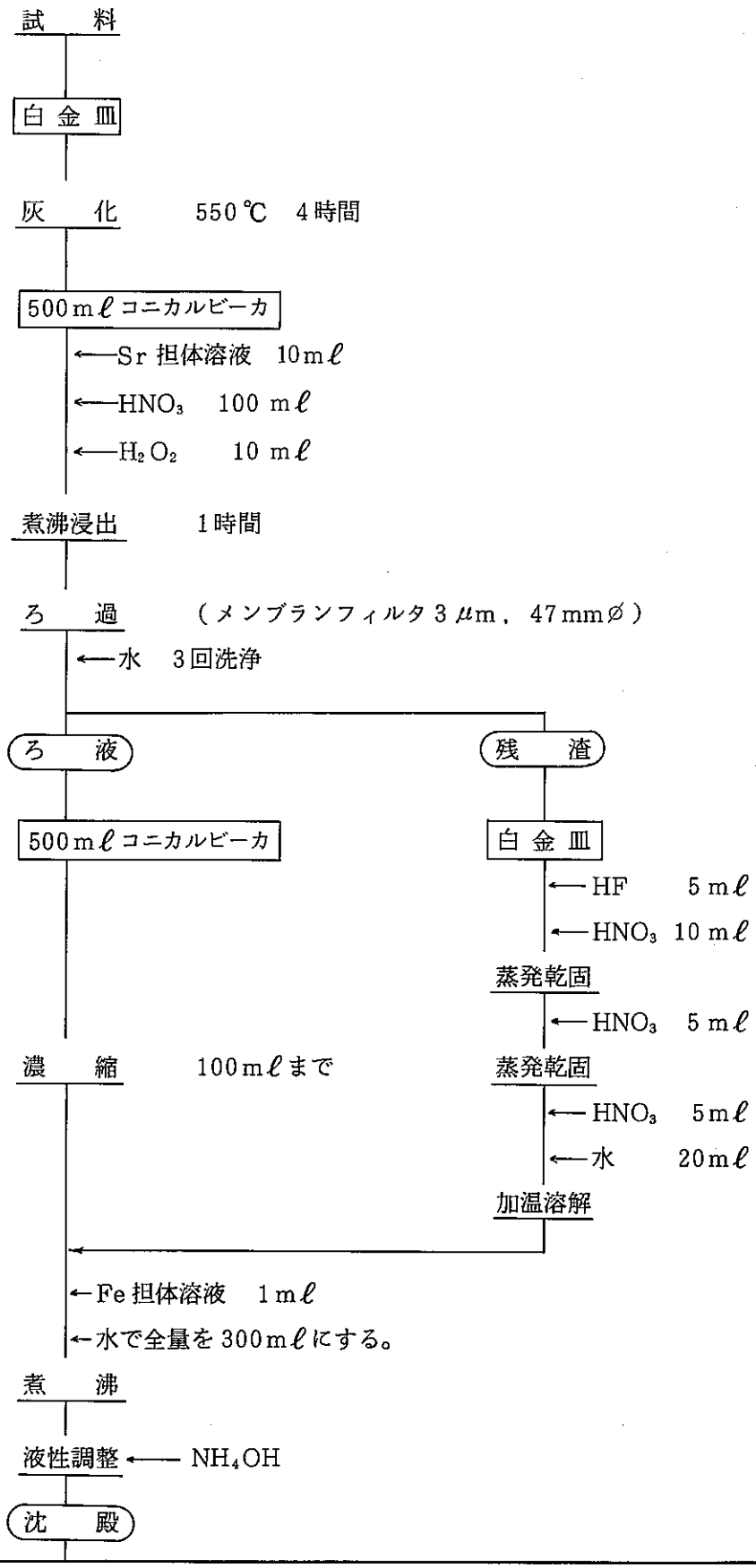
放射性ストロンチウム分析法　科学技術庁　1983年

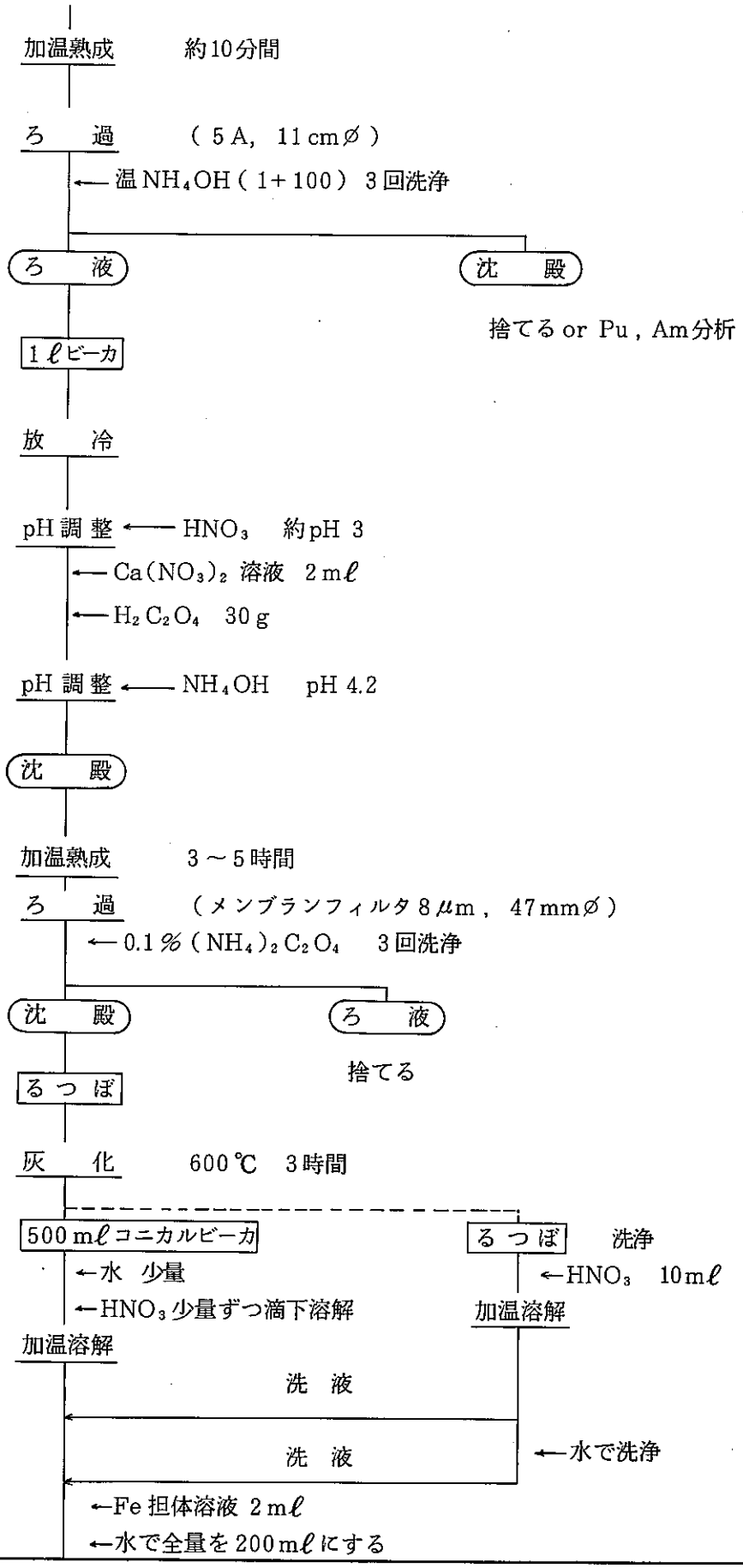
^{89}Sr の分析は次の文献に従うものとする。

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

E－Sr－02－01～02

8. 工程図


試　料
白金皿
灰　化　550℃　4時間
500mℓコニカルビーカ
←Sr担体溶液　10mℓ
←HNO_3　100 mℓ
←H_2O_2　10 mℓ
煮沸浸出　1時間
ろ　過　(メンブランフィルタ3μm，47mmφ)
←水　3回洗浄
ろ　液
残　渣
500mℓコニカルビーカ
白金皿
←HF　5mℓ
←HNO_3　10mℓ
蒸発乾固
←HNO_3　5mℓ
濃　縮　100mℓまで
蒸発乾固
←HNO_3　5mℓ
←水　20mℓ
加温溶解
←Fe担体溶液　1mℓ
←水で全量を300mℓにする。
煮　沸
液性調整←NH_4OH
沈　殿


加温熟成　約10分間
ろ　過　(5A, 11cmφ)
←温 NH_4OH (1+100) 3回洗浄
ろ　液
沈　殿
捨てるor Pu, Am分析
1ℓビーカ
放　冷
pH調整 ← HNO_3　約pH 3
← $Ca(NO_3)_2$ 溶液 2mℓ
← $H_2C_2O_4$ 30g
pH調整 ← NH_4OH　pH 4.2
沈　殿
加温熟成　3～5時間
ろ　過　(メンブランフィルタ8μm, 47mmφ)
← 0.1% $(NH_4)_2C_2O_4$　3回洗浄
沈　殿
ろ　液
捨てる
るつぼ
灰　化　600℃　3時間
500mℓコニカルビーカ
るつぼ　洗浄
←水 少量
←HNO_3 10mℓ
←HNO_3少量ずつ滴下溶解
加温溶解
加温溶解
洗　液
洗　液
←水で洗浄
←Fe担体溶液 2mℓ
←水で全量を200mℓにする

煮　沸

液性調整 ← NH_4OH

沈　殿

加温熟成　約10分間

ろ　過　(5A, 11cmø)

← 温 NH_4OH (1+100)　3回洗浄

ろ　液　　沈　殿

捨てる

300mℓビーカ

濃　縮　200mℓまで

← Ba担体溶液 2mℓ

← 6 MCH_3COONH_4　2mℓ

放　冷

pH調整 ← NH_4OH, 6 MCH_3COOH　pH 5.0

加　温　約60℃

← 1.5M K_2CrO_4　1mℓ

撹　拌　ガラス棒

沈　殿

加温熟成　3〜5時間

ろ　過　(メンブランフィルタ 0.45μm, 47mmø)

← 0.6% CH_3COONH_4　3回洗浄

ろ　液　　沈　殿

捨てる

1ℓビーカ

← 水で全量を700mℓにする

← NaOH 7g

← $(NH_4)_2CO_3$　40g

撹　拌　ガラス棒

沈　殿

加温熟成　3～5時間

ろ　過　(ガラスフィルタ　25G-4)
←1%$(NH_4)_2CO_3$　3回洗浄

沈　殿　　ろ　液
←HNO_3 時計皿をする　　捨てる

溶　解

ガラスフィルタ　洗浄
←水　3回洗浄

洗　液

500 mℓコニカルビーカ

濃　縮　200 mℓまで
←H_2O_2　1～2滴
←La 担体溶液　0.5 mℓ
←Y　〃　0.5 mℓ
←Fe　〃　2 mℓ

煮　沸

液性調整 ← NH_4OH

沈　殿

加温熟成　約10分間

ろ　過　(5A, 11 cmφ)
← 温 NH_4OH (1+100)　3回洗浄

ろ　液　　沈　殿
捨てる

500 mℓコニカルビーカ

濃　縮　約150 mℓまで

放　冷

← HNO_3　7 mℓ
← Y担体溶液　1 mℓ

250 mℓメスフラスコ

← 水で標線に合わせる

500μℓ分取

100mℓメスフラスコ ← 水で標線に合わせる

原子吸光分析

10〜14日間保存

500mℓコニカルビーカ ← $NH_4Cℓ$ 10g

煮　沸

液性調整 ← NH_4OH

沈　殿

加温熟成　約10分間

ろ　過　（5A, 11cmφ）操作時刻を記録する
← 温 NH_4OH（1+100）3回洗浄

沈　殿

← 温 $HCℓ$（1+1）15mℓで溶解
温水　洗浄

溶　解

500mℓコニカルビーカ
← 水 150mℓ
← $NH_4Cℓ$ 10g

煮　沸

液性調整 ← NH_4OH

沈　殿

加温熟成　約10分間

ろ　過　（5A, 11cmφ）
← 温 NH_4OH（1+100）3回洗浄

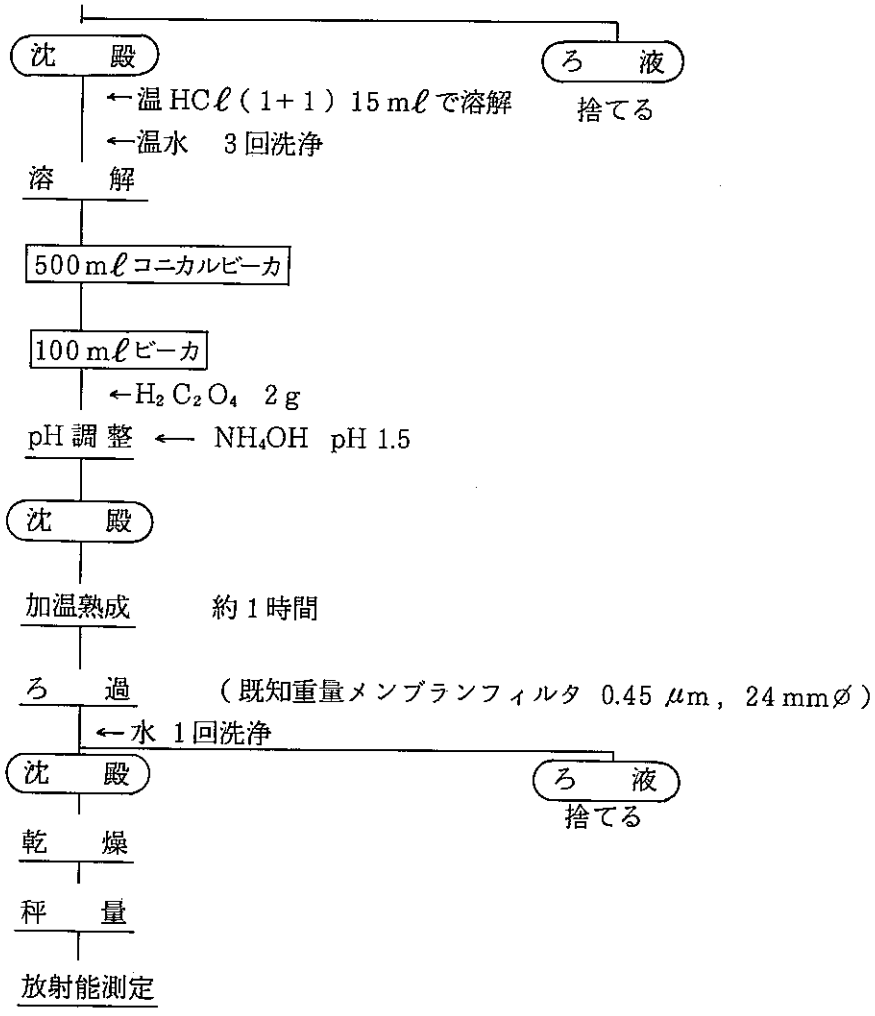
ろ　液

濃　縮
HNO_3 5mℓ

放　冷

250mℓメスフラスコ

保　存　再測定用


沈　殿
ろ　液
捨てる
←温 HCℓ(1+1) 15 mℓで溶解
←温水　3回洗浄
溶　解
500 mℓコニカルビーカ
100 mℓビーカ
←$H_2C_2O_4$　2 g
pH 調 整 ← NH_4OH　pH 1.5
沈　殿
加温熟成　約1時間
ろ　過　(既知重量メンブランフィルタ 0.45 μm, 24 mmφ)
←水 1回洗浄
沈　殿
ろ　液
捨てる
乾　燥
秤　量
放射能測定

大気ダスト中の^{137}Cs分析法

本法は「Ge(Li)検出器を用いたγ線スペクトロメトリ」(40・501・55・GELI・01(1986))によるものとする。

大気ダスト中の^{239,240}Pu分析法

1. 要　旨

大気ダストを捕集したHE−40Tろ紙を硝酸浸出およびフッ化水素酸処理により完全に分解したのち，硝酸に溶解する。陰イオン交換分離を行い，ステンレス板上に電着し，シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で定量する。

2. 適用範囲

本法は大気ダスト中のプルトニウムの分析に適用する。B.G 0.008 cpm，計数時間80000秒，計数効率25％，分析回収率60％の場合，B.Gの標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は0.05 pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試　薬

1) ^{236}Pu標準溶液：2 dpm／mℓ（正確に1 mℓを電着し，当該検出器で測定し，壊変率を求めておく。）
2) 硝酸 HNO_3：硝酸，硝酸（3＋2）
3) 塩酸 HCℓ：塩酸（7＋3）
4) 硫酸 H_2SO_4：硫酸（1＋19）
5) 過酸化水素水 H_2O_2（30％）
6) 過塩素酸 $HCℓO_4$（60％）
7) フッ化水素酸 HF（46％）
8) Fe担体溶液（20 mg Fe／mℓ）：塩化第2鉄（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）97.6 g を塩酸50 mℓ に溶解し水で1 ℓにする。
9) 溶離液　ヨウ化水素酸−塩酸混合溶液（0.1 MHI−8 MHCℓ）：ヨウ化水素酸（57％）13.6 mℓと塩酸708 mℓを混合し，水で1 ℓにする。
10) チモールブル指示薬：チモールブル100 mg をアルコール100 mℓに溶解する。
11) アンモニア水 NH_4OH：アンモニア水，アンモニア水（1+1），アンモニア水（1+100）
12) 水酸化ナトリウム溶液 NaOH：水酸化ナトリウム溶液（120g／ℓ）
13) 陰イオン交換樹脂：Dowex 1×8（100〜200mesh）を次のようにコンディショニング（Conditioning）する。
    ① 樹脂500mℓを3 ℓのビーカに入れ，2 ℓの水を加えてよく撹拌する。静置し，樹脂が沈

降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

② 水酸化ナトリウム溶液（120 g NaOH／ℓ）を1ℓ加え，よく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

③ 1ℓの水を加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

④ 塩酸（1＋1）2ℓを加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

⑤ ①の要領で樹脂を水洗する。

⑥ 水に浸したまま保存する。

⑦ 使用直前に樹脂10mℓを図1のカラムにつめ，水10 CV，硝酸（3＋2）10 CVを流す。

器 具

1) イオン交換カラム：図1
2) 電着セル：図2
3) 電着板：厚さ1mm，直径24.5 mmのステンレス板（SUS−316）
4) 電着装置
5) シリコン半導体検出器（有効面積450 mm^2）
6) 検出器用真空容器
7) α線自動解析装置
8) 電熱器

4. 安 全

1) フッ化水素酸，塩酸，硝酸，硫酸，過塩素酸，過酸化水素水，水酸化ナトリウム溶液あるいはアンモニア水などの皮膚，眼への飛散，または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。
2) フッ化水素酸は腐食性が強く，皮膚，粘膜を侵すので取扱いはフード内でゴム手袋等を使用して行なう。
3) 蒸発乾固中は不測の事態に備え，フードの扉を所定の高さに調節する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) ダストを捕集したろ紙を白金皿に取り，電気炉中で550℃，4時間灰化する。 2) 灰化した試料を500mℓコニカルビーカに移し，^{236}Pu標準溶液を正確に0.5 mℓ加える。 3) 硝酸100mℓ，過酸化水素水10mℓを加え，時計皿で蓋をし，1時間加熱浸出する。	

操　　作	備　　考
4) 温かいうちにメンブランフィルタ(3.0 μm, 47mmφ)でろ過し，水でビーカを10mℓずつ3回以上洗浄する。	
5) 4)のろ液は500mℓのビーカに受け，砂浴上100mℓ以下まで加熱濃縮する。	
6) 残渣を白金皿に移しフッ化水素酸5mℓ，硝酸10mℓを加え，砂浴上で蒸発乾固する。	6) ケイ酸をSiF_4にし追出すため。操作は必要に応じて繰り返す。
7) 硝酸5mℓを加え蒸発乾固する。	
8) 硝酸5mℓ，水20mℓを加え，加温して残渣を完全に溶解する。	
9) 白金皿の溶液を5)のビーカに加え，水を加えて全量を300mℓとする。	
10) Fe担体溶液1mℓを加え，煮沸する。温かいうちにアンモニア水(1+1)で中和する。	
11) 砂浴上で加温し，水酸化物沈殿を熟成する。	
12) ろ紙(5A，15cmφ)でろ過し，沈殿を温アンモニア水(1+100)で洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	
13) 沈殿を温硝酸(3+2)100mℓで溶解し，溶液を300mℓビーカに受ける。	
14) 過酸化水素水1mℓを加え，10〜15分間煮沸する。	
15) 冷却したのち，メンブランフィルタ(3.0 μm, 47mmφ)でろ過する。硝酸(3+2)で洗浄する。ろ液，洗液は300mℓビーカで受ける。残渣は捨てる。	
16) ろ液をあらかじめ調整してあるイオン交換カラムに流速1mℓ/min以下で通す。	
17) 硝酸(3+2)10mℓずつ10回，次に塩酸(7+3)10mℓずつ10回通し，カラムを洗浄する。	
18) 溶離液40mℓを流し，プルトニウムを溶離する。	
19) 溶出液を50mℓビーカに受け，蒸発乾固する。	
20) 過塩素酸を1mℓ加え，白煙が生じなくなるまで加熱する。	20) 過塩素酸は可燃物と接触すると発火の危険があるので取扱いに注意すること。
21) 硫酸(1+19)10mℓを加え加熱溶解する。	
22) チモールブル指示薬を1滴加える。	
23) チモールブルのピンク色が黄色に変わるまでよく撹拌しながらアンモニア水(1+1)を滴下する。	

操　　作	備　　考
24) 硫酸（1＋19）をよく撹拌しながらピンク色に変わるまで加える。ピンク色を呈した後，さらに3滴過剰に硫酸（1＋19）を滴下する。	24) この操作で溶液のpHは約2に調整される。
25) 電着板をセットした電着セルに電着液24)を移す。	25) 電着セルを図2に示す。
26) 電着装置にセットし，DC 1Aで2時間以上通電する。 2滴のアンモニア水（1＋1）を滴下し，さらに1分間通電する。	
27) 装置からセルをはずし，電解液をすてる。電着板を取り出し，水でよく洗い乾燥後，電熱器上で5分間電着板を焼き付ける。	
28) 電着試料は，シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	28) 測定・解析はα線自動解析装置取扱いマニュアルに従う。

6. 計　算

$$C = \frac{\frac{S_1}{t_s} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t_s} - \frac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22} \cdot \frac{1}{Q}$$

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

$$R = \frac{\frac{S_2}{t_s} - \frac{B_2}{t_b}}{\frac{E}{100} \cdot K} \cdot 100$$

ここで

C：Pu－239，240放射能濃度（pCi／cm^3）

σC：Pu－239，240放射能濃度の誤差（1σ）

K：スパイクしたPu－236量（dpm）

σk：スパイクしたPu－236量の誤差

t_s：試料測定時間（分）

t_b：B.G測定時間（分）

S_1：試料測定におけるPu－239，240計数値（counts）

S_2：試料測定におけるPu－236計数値（counts）

B_1：B.G測定におけるPu－239，240計数値（counts）

B_2：B.G測定におけるPu－236計数値（counts）

R：回収率（％）

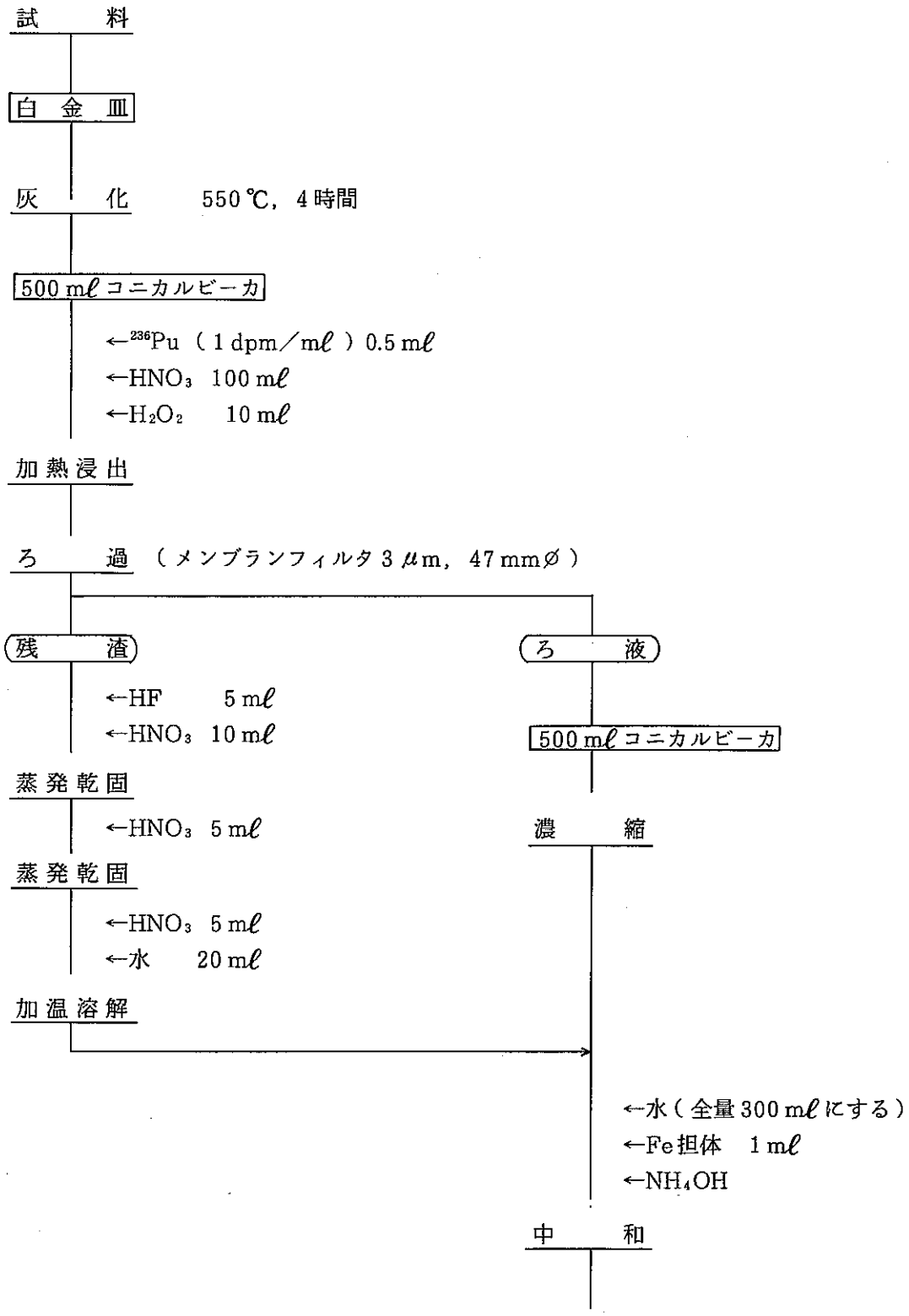
E：計数効率（％）

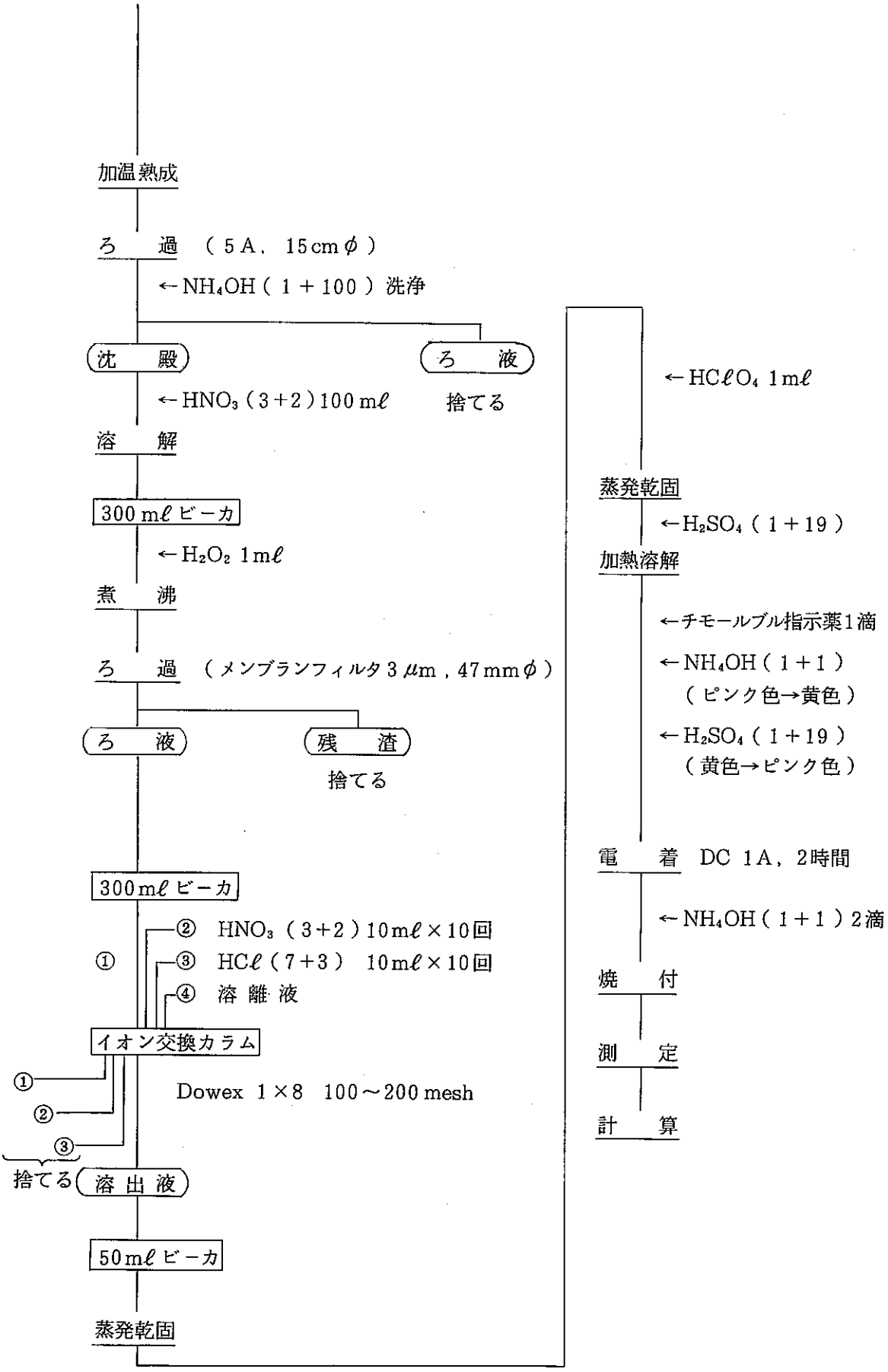
Q：サンプリング流量（cm^3）

7. 文　献

(1) 放射能測定法基準化委員会「プルトニウム分析法」（1978年3月，科学技術庁）

8. 工程図


試料
白金皿
灰化 550℃, 4時間
500 mℓ コニカルビーカ
←^{236}Pu (1 dpm/mℓ) 0.5 mℓ
←HNO_3 100 mℓ
←H_2O_2 10 mℓ
加熱浸出
ろ過 (メンブランフィルタ 3 μm, 47 mmφ)
残渣
ろ液
←HF 5 mℓ
←HNO_3 10 mℓ
500 mℓ コニカルビーカ
蒸発乾固
←HNO_3 5 mℓ
濃縮
蒸発乾固
←HNO_3 5 mℓ
←水 20 mℓ
加温溶解
←水(全量 300 mℓにする)
←Fe担体 1 mℓ
←NH_4OH
中和


加温熟成
ろ　過 (5A, 15cmφ)
←NH_4OH (1+100) 洗浄
沈　殿
ろ　液
捨てる
←HNO_3 (3+2) 100mℓ
溶　解
300mℓビーカ
←H_2O_2 1mℓ
煮　沸
ろ　過 (メンブランフィルタ 3μm, 47mmφ)
ろ　液
残　渣
捨てる
300mℓビーカ
① ② HNO_3 (3+2) 10mℓ×10回
③ HCℓ (7+3) 10mℓ×10回
④ 溶離液
イオン交換カラム
Dowex 1×8 100～200 mesh
①
②
③
捨てる
溶出液
50mℓビーカ
蒸発乾固
←$HClO_4$ 1mℓ
蒸発乾固
←H_2SO_4 (1+19)
加熱溶解
←チモールブルー指示薬1滴
←NH_4OH (1+1)
(ピンク色→黄色)
←H_2SO_4 (1+19)
(黄色→ピンク色)
電　着 DC 1A, 2時間
←NH_4OH (1+1) 2滴
焼　付
測　定
計　算

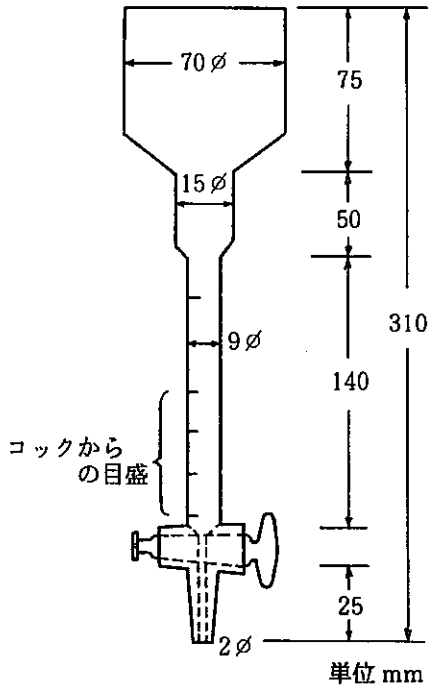


図1　イオン交換カラム

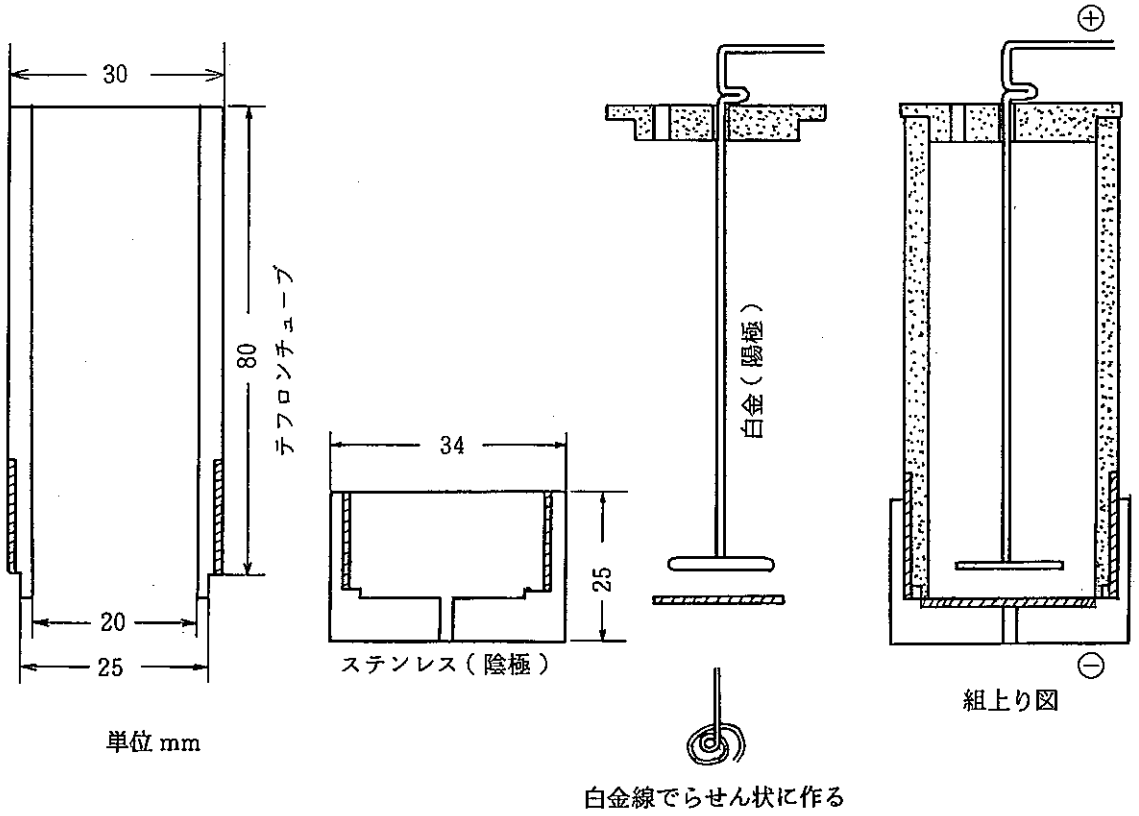


図2　電　着　セ　ル

大気ダスト中の^{241}Am分析法

1. 要　旨

大気ダストを捕集したHE−40Tろ紙を硝酸浸出およびフッ化水素酸処理により分解したのち，硝酸に溶解し陰イオン交換を行う。シュウ酸カルシウムに共沈捕集後，塩酸系の陰イオン交換を行う。さらに硝酸系の陰イオン交換を行い，最後に硝酸−メタノール系のイオン交換によりアメリシウムを分離精製し，ステンレス電着板上に電着する。これをシリコン半導体検出器を接続した，α線自動解析装置で定量する。

2. 適用範囲

本法は，大気ダスト中の^{241}Amの分析に適用する。B.G 0.008 cpm，計数時間200,000秒，計数効率25％，分析回収率60％の場合，B.G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は，0.03pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試　薬

1) ^{244}Cm標準溶液：1dpm／mℓ（正確に1mℓ電着し，当該検出器で測定し壊変率を求めておく。）
2) 硝酸HNO_3：硝酸，硝酸（3+2）
3) 塩酸HCℓ：塩酸（6+1），塩酸（7+3）
4) 硫酸H_2SO_4：硫酸（1+19）
5) 過塩素酸$HCℓO_4$（60％）
6) アンモニア水NH_4OH：アンモニア水，アンモニア水（1+1），アンモニア水（1+100）
7) 過酸化水素水H_2O_2（30％）
8) チオシアン酸アンモニウムNH_4SCN（金属性スプーンは使用しないこと。）
9) フッ化水素酸HF（46％）
10) 水酸化ナトリウム溶液NaOH：水酸化ナトリウム溶液（120g／ℓ）
11) シュウ酸（無水）$H_2C_2O_4$
12) シュウ酸アンモニウム$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$
13) Fe担体溶液（20mg Fe／mℓ）：塩化第2鉄（$FeCℓ_3 \cdot 6H_2O$）97.6gを塩酸50mℓに溶解して水で1ℓにする。
14) 0.1％シュウ酸アンモニウム溶液：シュウ酸アンモニウム$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 1gを水で溶解して1ℓにする。

15) Ca担体溶液(100mg Ca/mℓ):硝酸カルシウム($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) 294.6gを水に溶解して500mℓにする。

16) メタノール:CH_3OH

17) チモールブル指示薬:チモールブル100mgをアルコール100mℓに溶解する。

18) 鉱酸—メタノール混合溶液

(ア) 1 MHNO_3 − 93%CH_3OH

1ℓメスフラスコにメタノールを100mℓ入れ,硝酸75mℓ加えよく撹拌する。メタノールを加え1ℓにする。

(イ) 0.1 MHCℓ − 0.5 MNH_4SCN − 80%CH_3OH

チオシアン酸アンモニウム40gをプラスチック製のスプーンで200mℓのビーカに秤り取る。メタノール800mℓを秤り,先のビーカに100mℓずつ加えて,チオシアン酸アンモニウムを溶解し,1ℓのメスフラスコに入れる。塩酸8.6mℓを加え水で1ℓの標線に合わせる。

(ウ) 1.5 MHCℓ − 86%CH_3OH(アメリシウム溶離液)

メタノール860mℓを秤り,そのうちの100mℓを1ℓメスフラスコに入れ,塩酸130mℓを加える。次に残りのメタノールを入れ,水で1ℓにする。

19) 陰イオン交換樹脂

(イ) Dowex 1×8 (100〜200mesh)……硝酸系,塩酸系イオン交換用

次のようにコンディショニングする。

① 樹脂500mℓを3ℓのビーカに入れ,水2ℓを加えて,よく撹拌する。静置し,樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

② 水酸化ナトリウム溶液(120g NaOH/ℓ)を1ℓ加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

③ 1ℓの水を加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

④ 塩酸(1+1)2ℓを加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

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 使用直前に図1のカラムにつめ水10C.Vを流す。硝酸系イオン交換の場合は,硝酸(3+2)10C.Vを,塩酸系イオン交換の場合は塩酸(6+1)を5C.V.流す。

(ロ) Dowex 1×4 (100〜200mesh)……鉱酸—メタノール系イオン交換

次のようにコンディショニングする。

① 樹脂500mℓを3ℓのビーカに入れ,水2ℓを加えてよく撹拌する。静置し,樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

② 1M硝酸1ℓを加えよく撹拌し,静置後上澄みをデカンテーションにより取り除く。この

操作を3回繰り返す。

③ 1M硝酸－93%メタノール混液を1ℓ加えよく撹拌し，静置後上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返し，1M硝酸－93%メタノール中に密栓して保存する。

④ 使用直前に図2のカラムにつめ，樹脂の上部を1M硝酸93%メタノール5mℓで満たし，時計皿でカラムに蓋をする。

器 具

1) イオン交換用カラム：図1，図2
2) マイクロチューブポンプ：流速0.2～2.0mℓ／min
   チューブ：内径1.5mm×外径3.2mm
3) 電着セル：図3
4) 電着板：厚さ1mm，直径24.5mmのステンレス板（SUS−316）
5) 電着装置
6) シリコン半導体検出器（有効面積450 mm^2）
7) α線自動解析装置
8) 電熱器

4. 安 全

1) フッ化水素酸，硝酸，硫酸，過塩素酸，過酸化水素水，あるいはアンモニア水，水酸化ナトリウムなどの皮ふ，眼への飛散，または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。
2) メタノールは，引火性が高いので使用場所周辺の火気に注意する。
3) メタノール鉱酸系のイオン交換の際，溶離液中にチオシアン酸イオン(SCN^-)が残留していると加熱中に突沸する恐れがあるので1M硝酸－93%メタノールで充分洗浄してから溶離する。
4) チオシアン酸イオン(SCN^-)を含む廃液等に硝酸などの酸化剤を加えて加熱すると分解反応が急激に進行し，爆発するおそれがあるので，この操作をしてはならない。イオン交換の廃液は，水で充分に希釈して廃棄すること。
5) 蒸発乾固中は不測の事態に備え，フードの扉を所定の高さに調節する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) ダストを捕集したろ紙を白金皿にとり，電気炉中で550℃，4時間灰化する。 2) 試料を500mℓコニカルビーカに移し^{244}Cm標準	

操　　作	備　　考
溶液を0.5 mℓ正確に加える。硝酸100mℓ過酸化水素水10mℓを加え時計皿で蓋をして加熱浸出する。	
3) 温かいうちにメンブランフィルタ(3μm, 47mmφ)でろ過しコニカルビーカを水で10mℓずつ3回以上洗浄する。	
4) 3)のろ液は，500mℓコニカルビーカに受け，砂浴上で加熱濃縮する。	
5) 残渣を白金皿に移しフッ化水素酸5mℓ，硝酸10mℓを加え砂浴上で蒸発乾固する。	5) ケイ酸をSiF_4にするため。
6) 硝酸5mℓを加え蒸発乾固する。	
7) 硝酸5mℓ，水20mℓを加え，加温溶解する。	
8) 白金皿の溶液を4)のビーカに加え，水を加えて全量を300mℓとする。	8) 残渣処理の間に母液は100mℓ以下に濃縮しておく。
9) Fe担体溶液1mℓを加えよく撹拌したのちアンモニア水で中和する。	
10) 砂浴上で加温し水酸化物沈殿を熟成する。	
11) ろ紙(5A, 15cmφ)でろ過し沈殿を温アンモニア水(1+100)で洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	
12) 沈殿を温硝酸(3+2)で溶解し溶液を300mℓビーカに受ける。	
13) 過酸化水素水1mℓを加え10〜15分間煮沸する。	
14) 放冷したのち，メンブランフィルタ(3μm, 47mmφ)でろ過し，ろ液，洗液を300mℓビーカに受ける。残渣は捨てる。	
15) 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1mℓ/min以下で通す。	15) この流出液がアメリシウム分析の試料となる。 試料中のPu, Thなどが除去される。
16) 硝酸(3+2)10mℓずつ10回カラムを洗浄し，流出液を1ℓビーカに受ける。	
17) 砂浴上で150mℓまで濃縮する。	
18) 水500mℓを加え，スターラ上で撹拌しながら，Ca担体溶液5mℓ，シュウ酸10g，シュウ酸アンモニウム10gを加える。	18) 試料中にCaが多量に含まれている時は，Ca担体溶液の添加を省いてもよい。
19) アンモニア水を加え，pH 1.8に調整する。	
20) シュウ酸カルシウムの白色沈殿が沈降するまで加温熟成する。	

操　　作	備　　考
21) メンブランフィルタ(8.0 μm, 47 mmφ) でろ過し，沈殿は 0.1 %シュウ酸アンモニウム溶液で 3 回洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	
22) 沈殿をるつぼに移し，電気炉で 550℃，2 時間灰化する。	
23) 灰化物を 300 mℓ ビーカに移し，少量の水で湿らせた後，塩酸 30 mℓ を加えて溶解する。	23) 残渣が多く溶けにくい時は，さらに塩酸を追加する。
24) 水 150 mℓ，Fe 担体溶液 1 mℓ，塩化アンモニウム 10 g を加え，アンモニア水で中和し，水酸化物の沈殿を生成させる。	24) 炭酸ガスを含まないアンモニア水を使用する。
25) 加温熟成後，ろ紙(5 A，15 cmφ) でろ過し，沈殿およびビーカを温アンモニア水 (1+100) で洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	
26) 沈殿を塩酸 (7+3) 20 mℓ で溶かし，200 mℓ ビーカに受ける。温水でろ紙を洗浄する。	26) ろ紙上に黄色の斑点が残らないようにする。
27) 溶液を蒸発乾固したのち，塩酸 (6+1) 20 mℓ を加え溶解する。	
28) 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 1 mℓ/min 以下で通す。塩酸 (6+1) 10 mℓ ずつ 5 回カラムを洗浄する。	28) この操作で試料中の極微量の Pu, U, Bi, Po などを除去する。流出液がアメリシウム分析試料となる。
29) 流出液を 100 mℓ ビーカに受け蒸発乾固する。	
30) 硝酸 (3+2) 20 mℓ，過酸化水素水 2 ～ 3 滴を加え，時計皿で蓋をして加熱溶解する。	
31) 放冷後，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 1 mℓ/min 以下で通す。 硝酸 (3+2) 10 mℓ ずつ 3 回カラムを洗浄し，流出液を 100 mℓ のビーカに受け蒸発乾固する。	31) 試料中の Th を完全に除去するために，この操作を行う。流出液がアメリシウム分析試料となる。
32) 硝酸 5 mℓ，過酸化水素水 0.5 mℓ を加え，加熱濃縮する。	32) 濃縮の際，溶液中に白色沈殿(主に Ti) が生成した時は，メンブランフィルタ (0.45 μm, 47 mmφ) でろ過する。
33) 硝酸 1 mℓ，過酸化水素水 2 ～ 3 滴加え，加温溶解する。	33) ビーカを時々振りながら溶解する。
34) 放冷後，メタノール 12.6 mℓ を加え，よく撹拌する。	34) メタノールの揮散に注意し，手早く行う。
35) 図 2 のカラムに樹脂 (Dowex 1×4) 5 mℓ をつめ，	35) カラムは時計皿で蓋をしておく。

操　　作	備　　考
1M硝酸−93%メタノール混合液10mℓを通し，樹脂上1cmの液面の高さでカラムのコックを閉じる。	
36) マイクロチューブポンプにチューブをセットし，一端（吸入側）をカラムと接続する。	
37) 34)の溶液をイオン交換カラムに移し，カラムのコックを開け，ポンプの流速を0.3mℓ/min以下にセットしてPOWERスイッチをONにする。	
38) 1M硝酸−93%メタノール混合液を10mℓずつ2回，0.1M塩酸−0.5Mチオシアン酸アンモニウム−80%メタノール混合液を10mℓずつ6回，1M硝酸−93%メタノール混合液を10mℓずつ3回流して，カラムを洗浄する。	38) 液が切れると気泡が入り，以後の洗浄が不可能になるので，常に樹脂上に液があるようにする。
39) アメリシウム溶離液50mℓを通し，アメリシウムを溶離する。	
40) 溶出液は100mℓビーカに受け，ホットプレート上で80℃で蒸発させる。	
41) 硝酸5mℓ，過酸化水素水1mℓを加え，蒸発乾固する。この操作を繰り返す。	
42) 放冷後，過塩素酸1mℓを加え，白煙が生じなくなるまで乾固する。	
43) 硫酸（1+19）10mℓを加え加温溶解する。冷却後，チモールブル指示薬を1滴，滴下する。	
44) 指示薬のピンク色が黄色に変色するまでアンモニア水（1+1）を滴下し，さらに撹拌しながら硫酸（1+19）を滴下してピンク色を呈するようにする。	44) この操作で溶液のpHが約2となる。
45) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカは水で洗い，洗液も加える。	45) 電着セルを図3に示す。
46) 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。	
47) DC 1Aで2時間以上通電する。	
48) 2滴のアンモニア水（1+1）を滴下し，さらに1分間通電して電着を終える。	
49) 装置からセルを外し，電解液を捨てる。セルの内側をよく洗浄したのち，電着板を取り出す。	
50) 電着板を水でよく洗い，乾燥後，電熱器上で5分	

操　　作	備　　考
間電着板を焼付ける。 51) 電着試料は，シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	51) 測定解析は，α線自動解析装置取扱いマニュアルに従う。

6. 計　算

$$C = \frac{\dfrac{S_1}{t_s} - \dfrac{B_1}{t_b}}{\dfrac{S_2}{t_s} - \dfrac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22} \cdot \frac{1}{Q}$$

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

$$R = \frac{\dfrac{S_2}{t_s} - \dfrac{B_2}{t_b}}{\dfrac{E}{100} \cdot K} \cdot 100$$

ここで

C：Am−241 放射能濃度（pCi／cm^3）

σC：Am−241放射能濃度の誤差（1σ）

K：スパイクしたCm−244の量（dpm）

σk：スパイクしたCm−244の誤差

t_s：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Am−241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Am−241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）

R：回収率（％）

E：計数効率（％）

Q：サンプリング流量（cm^3）

7. 文　献

1) E. Holm, R.Fukai：Talanta 23, 853−855 (1976)

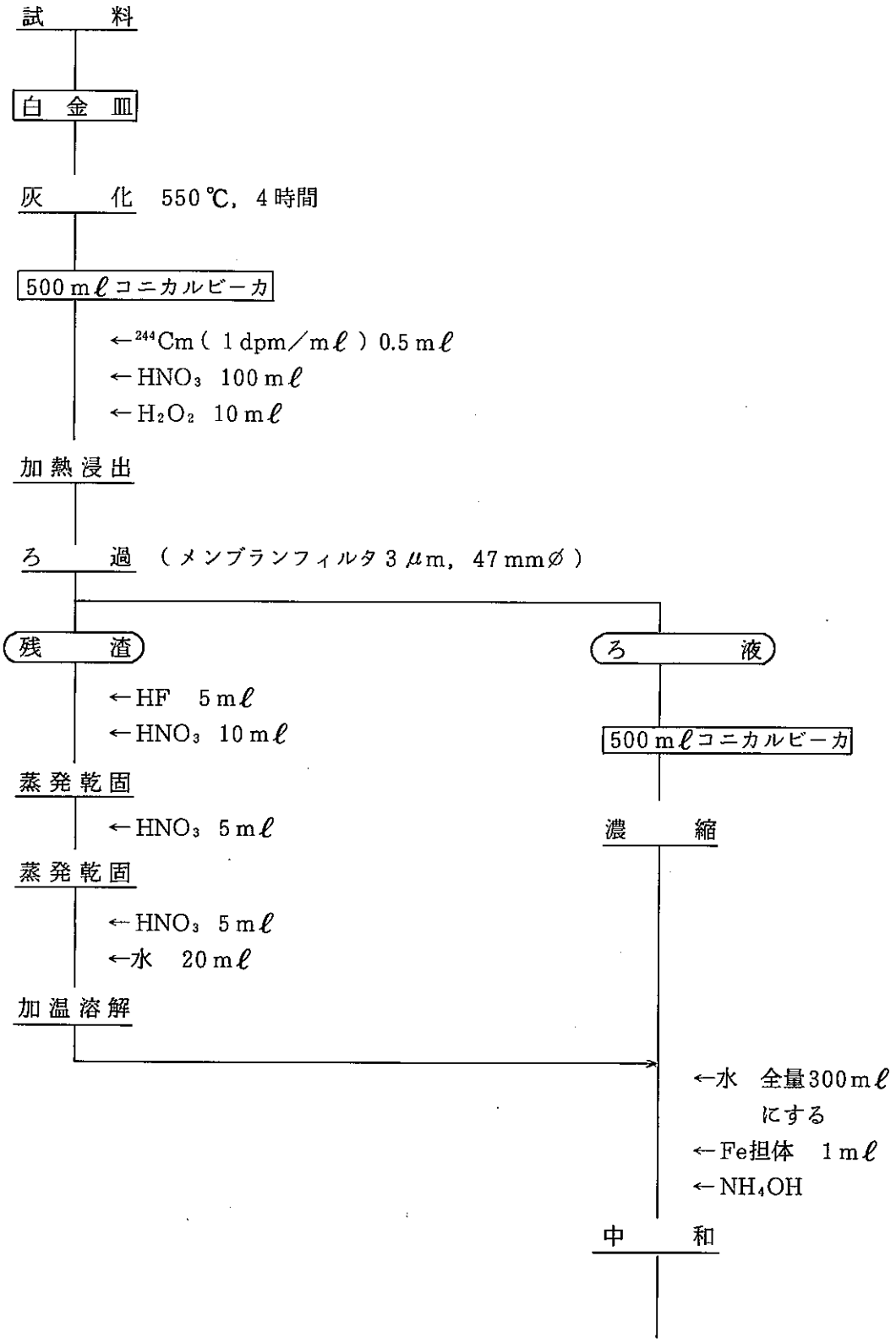
2) E. Holm, R.Fukai：Talanta 24, 659−664 (1977)

3) 大和愛司：IAEA−MONACO 海洋研究所留学報告（1979年10月）

4) A. Yamato, M. Tnein:第15回保健物理学会研究発表会要旨集（1980, A−12）

5) A. Yamato, et al. :第23回日本放射線影響学会（1980 10p−D−4）

8. 工程図


試料
白金皿
灰化 550℃, 4時間
500 mℓコニカルビーカ
←^{244}Cm (1 dpm/mℓ) 0.5 mℓ
←HNO_3 100 mℓ
←H_2O_2 10 mℓ
加熱浸出
ろ過 (メンブランフィルタ 3 μm, 47 mmφ)
残渣
ろ液
←HF 5 mℓ
←HNO_3 10 mℓ
500 mℓコニカルビーカ
蒸発乾固
←HNO_3 5 mℓ
濃縮
蒸発乾固
←HNO_3 5 mℓ
←水 20 mℓ
加温溶解
←水 全量300 mℓにする
←Fe担体 1 mℓ
←NH_4OH
中和

加温熟成

ろ　過　（5A，15 cm φ）
←NH_4OH.（1＋100）洗浄

沈　殿　　ろ　液
←温 HNO_3（3＋2）100 mℓ　　捨てる

溶　解

300 mℓ ビーカ
←H_2O_2 1 mℓ

煮　沸

ろ　過　（メンブランフィルタ 3 μm，47 mm φ）

ろ　液　　残　渣
捨てる

300 mℓ ビーカ

①

②— HNO_3（3＋2）10 mℓ × 10 回
イオン交換カラム

①＋②

1 ℓ ビーカ

濃　縮　　150 mℓ まで濃縮する

←水 500 mℓ
←Ca 担体 5 mℓ
←$H_2C_2O_4$ 10 g
←$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 10 g
←NH_4OH

pH 調整　　pH 1.8

加温熟成

ろ　過　（メンブランフィルタ 8 μm，47 mm φ）
←0.1 %（$(NH_4)_2C_2O_4$ 溶液洗浄

沈　殿

ろ　液
捨てる

磁製るつぼ

灰　化　550 ℃，2 時間

300 mℓ ビーカ
←HCℓ 30 mℓ

溶　解
←水 150 mℓ
←Fe 担体溶液 1 mℓ
←$NH_4Cℓ$ 10 g
←NH_4OH

中　和

加温熟成

ろ　過　（5 A，15 cm φ）
←NH_4OH（1＋100）洗浄

沈　殿

ろ　液
捨てる

←温 HCℓ（7＋3）20 mℓ
←温水で洗浄

溶　解

200 mℓ ビーカ

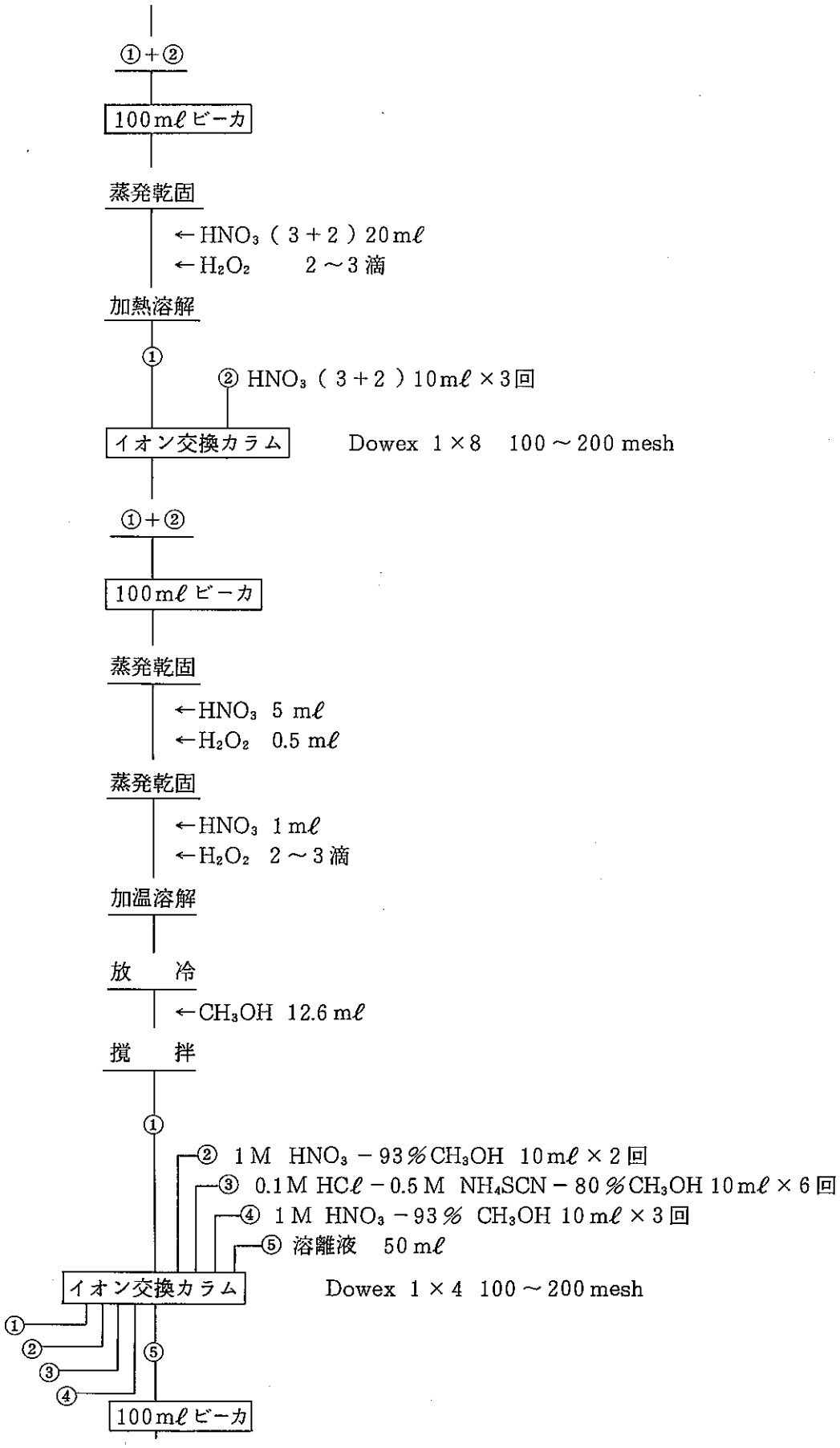
蒸発乾固
←HCℓ（6＋1）20 mℓ

溶　解

①

② HCℓ（6＋1）10 mℓ × 5 回

イオン交換カラム　Dowex 1×8 100〜200 mesh


①+②
100mℓビーカ
蒸発乾固
←HNO_3 (3+2) 20mℓ
←H_2O_2 2〜3滴
加熱溶解
①
② HNO_3 (3+2) 10mℓ×3回
イオン交換カラム
Dowex 1×8 100〜200 mesh
①+②
100mℓビーカ
蒸発乾固
←HNO_3 5 mℓ
←H_2O_2 0.5 mℓ
蒸発乾固
←HNO_3 1mℓ
←H_2O_2 2〜3滴
加温溶解
放 冷
←CH_3OH 12.6 mℓ
撹 拌
①
② 1M HNO_3 − 93%CH_3OH 10mℓ×2回
③ 0.1M HCℓ − 0.5M NH_4SCN − 80%CH_3OH 10mℓ×6回
④ 1M HNO_3 − 93% CH_3OH 10mℓ×3回
⑤ 溶離液 50mℓ
イオン交換カラム
Dowex 1×4 100〜200 mesh
①
②
③
④
⑤
100mℓビーカ

蒸発乾固

←HNO_3 5 mℓ
←H_2O_2 1 mℓ

蒸発乾固

←HNO_3 5 mℓ
←H_2O_2 1 mℓ

蒸発乾固

←$HC\ell O_4$ 1 mℓ

蒸発乾固

←H_2SO_4 (1＋19) 10 mℓ

加熱溶解

←チモールブル指示薬 1滴
←NH_4OH (1＋1)
(ピンク色 → 黄色)
←H_2SO_4 (1＋19)
(黄 色 → ピンク色)

電 着 DC 1A, 2時間

←NH_4OH (1＋1) 2滴

焼 付

測 定

計 算

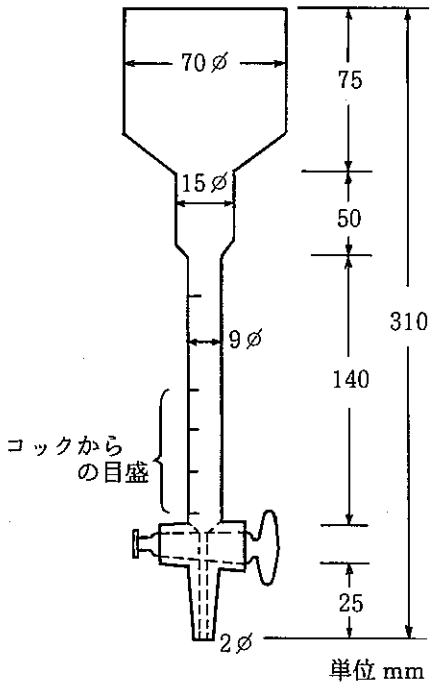


図1　イオン交換カラム

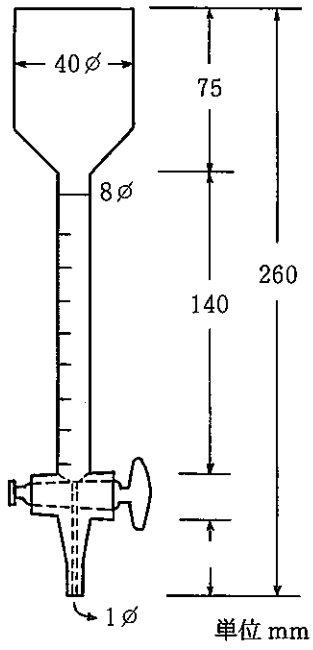


図2　イオン交換カラム

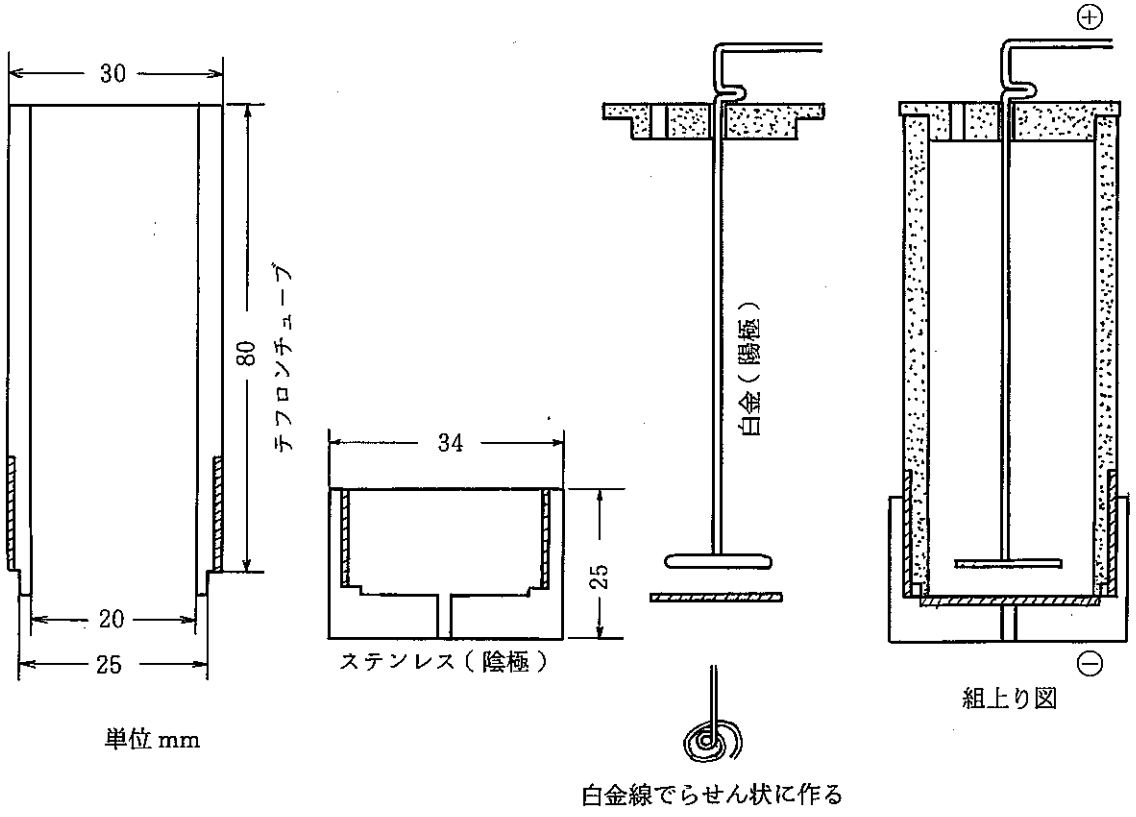


図3　電　着　セ　ル

大気中^{3}Hの採取および前処理法

1. 要　旨

大気中に含まれる水蒸気およびガス状のトリチウムを，大気中トリチウム捕集装置により捕集する。

2. 試薬および装置

試　薬

1) パラジウム触媒　0.5％ Pd アルミナペット
2) モレキュラシーブ　3A　1／16
3) 過酸化ナトリウム　Na_2O_2
4) 低トリチウム水
5) 窒素ガス　N_2

装　置

1) 大気中トリチウム捕集装置：図－1
2) モレキュラシーブカラム
3) パラジウムカラム
4) 電解セル：ニッケル電極
5) 管状炉：50 mmφ，45 cm
6) ナス型フラスコ：100 mℓ

3. 安　全

1) ガラス器具の取り扱いには十分注意しケガのないようにすること。
2) 電気炉の取り扱いには注意すること。
   a) 周辺には可燃物を置かないこと。
   b) 火傷を起こさぬ様に皮手袋を使用すること。
   c) 扉の開閉は十分注意して行うこと。
3) 過酸化ナトリウム
   a) 皮膚についたときは，すぐに水で洗い流すこと。
   b) 吸入しないようにすること。
   c) 湿気の多い場所での保管は避けること。
   d) 発火の恐れがあるので，水気を含む紙等には付着させない。
4) 試料採取場所への移動および試料の運搬等，車の運転には十分注意し交通事故等のない様に

すること。

4. 作業手順

1) 図－4のガラスカラムにモレキュラシーブ約400gを入れたものを，1採取点につき4本用意する（以下，モレキュラシーブカラム）。

同様にパラジウム解媒約500gを入れたものを，1採取点につき1本用意する（以下パラジウムカラム）。

2) モレキュラシーブカラムは，図－7に示す要領で窒素ガスを200mℓ／分で流しながら管状炉（400℃）で4時間以上空焼きを行う。パラジウムカラムについては，窒素ガスを200mℓ／分で流しながら電気炉（180～200℃）で3時間以上空焼きを行う。

3) 良く乾燥した電解セルに低トリチウム水150mℓを入れ，電解質として過酸化ナトリウム1.5gを加えたものを用意する。

4) 用意したカラムおよびセルは，図2の矢印の順に名称を記し，重量を測定し記録用紙（図3）に記録した後カラムケースにセットする。（設置時重量）

5) カラムケースをサンプラ本体に組み込み接続する。

6) 積算流量計の値を記録する。（設置時重量）

7) ポンプスイッチをONにする。この時刻を記録する。（開始時刻）

8) サンプリング流量は季節によって大きく異なるが，大気中の絶体湿度から，捕水量が80g位になるように流量を設定する。（設定した流量はメモしておく）

9) 電解セルに加える電流は1.3～1.5A位に設定する。（設定した電流はメモしておく）

10) 一定期間連続運転を行った後回収する。

11) 設定した流量および電流が変動していないかチェックする。

12) ポンプスイッチをOFFにする。この時刻を記録する。（回収時刻）

13) 積算流量計の値を記録する。（回収時流量）

14) カラムケースを持ち帰りカラムおよびセルの重量を測定し記録する。（回収時重量）

15) モレキュラシーブカラムおよびパラジウムカラムは2)の条件により，図－8に示す要領で捕集水分の焼き出しを行う。

カラムから焼き出されてくる水分は，冷却管を用いてナス型フラスコに捕集する。

16) HTOカラムM_1，M_2（モレキュラシーブカラム）は，合わせて1試料とする。また，パラジウムカラムとHTカラム（モレキュラシーブカラム）を合わせて1試料とする。前者を水蒸気状，後者をガス状トリチウム測定試料水とする。

17) 各カラム，セルおよび積算流量計の設置時の値から回収時の値を差し引き捕集量および流量を算出する。

18) 次式によりガス状トリチウムのパラジウムによる酸化効率（捕集効率）を求める。

$$L = \frac{P + N}{|C| - D} \times 100$$

ここで

L：酸化効率（％）

P：パラジウムカラムの重量増加分（g）

N：HTカラム（モレキュラシーブカラム）の重量増加分（g）

C：電解セルの低トリチウム水の減少分（g）

D：乾燥カラム（モレキュラシーブカラム）の重量増加分（g）

19）酸化効率を記録する。

20）トリチウムの測定

16）で回収した試料は「大気中の^{3}H分析法」（41・122・57・H3・01（1983））により，トリチウム濃度を測定する。

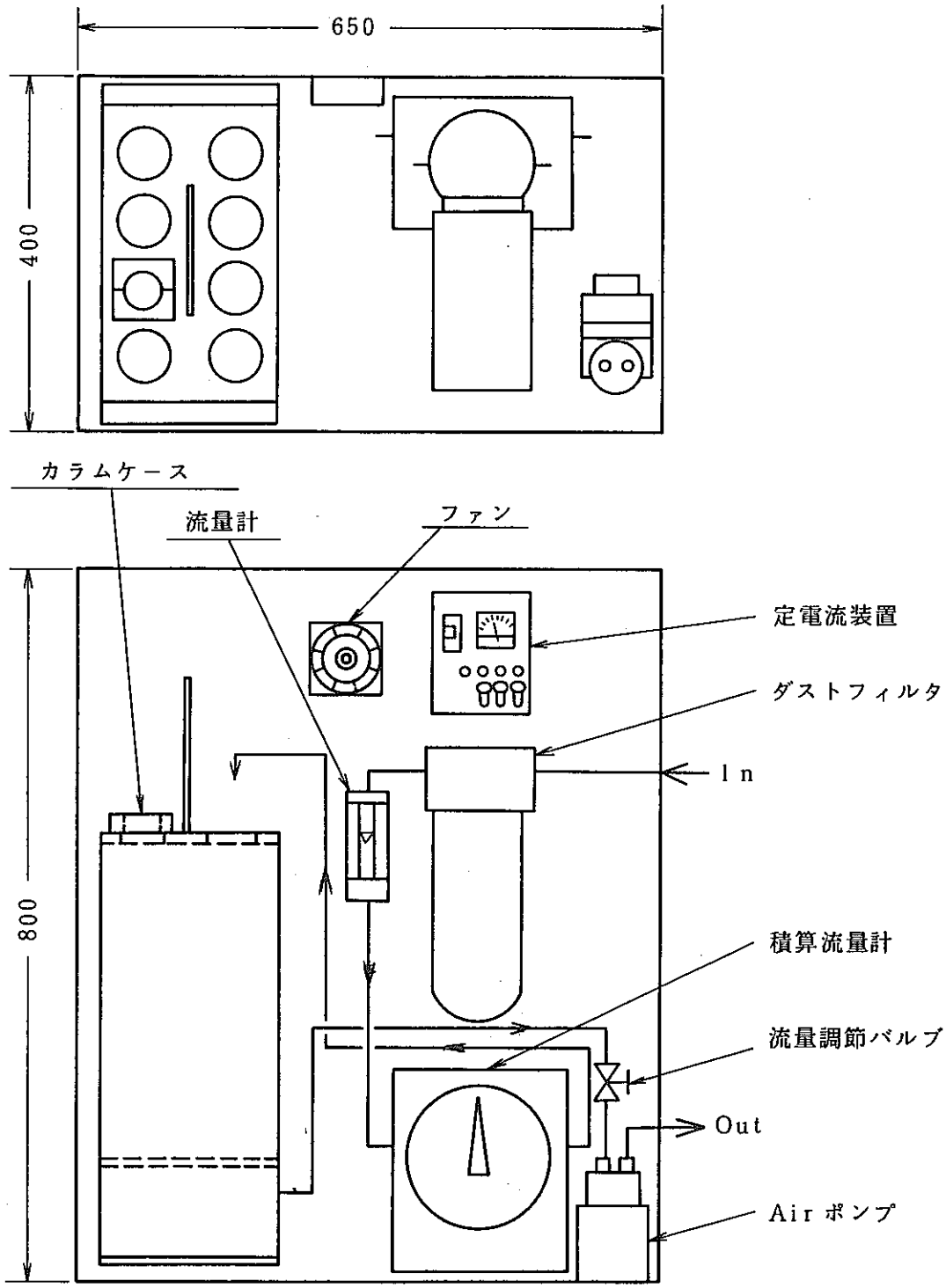


図1 大気中トリチウム捕集装置

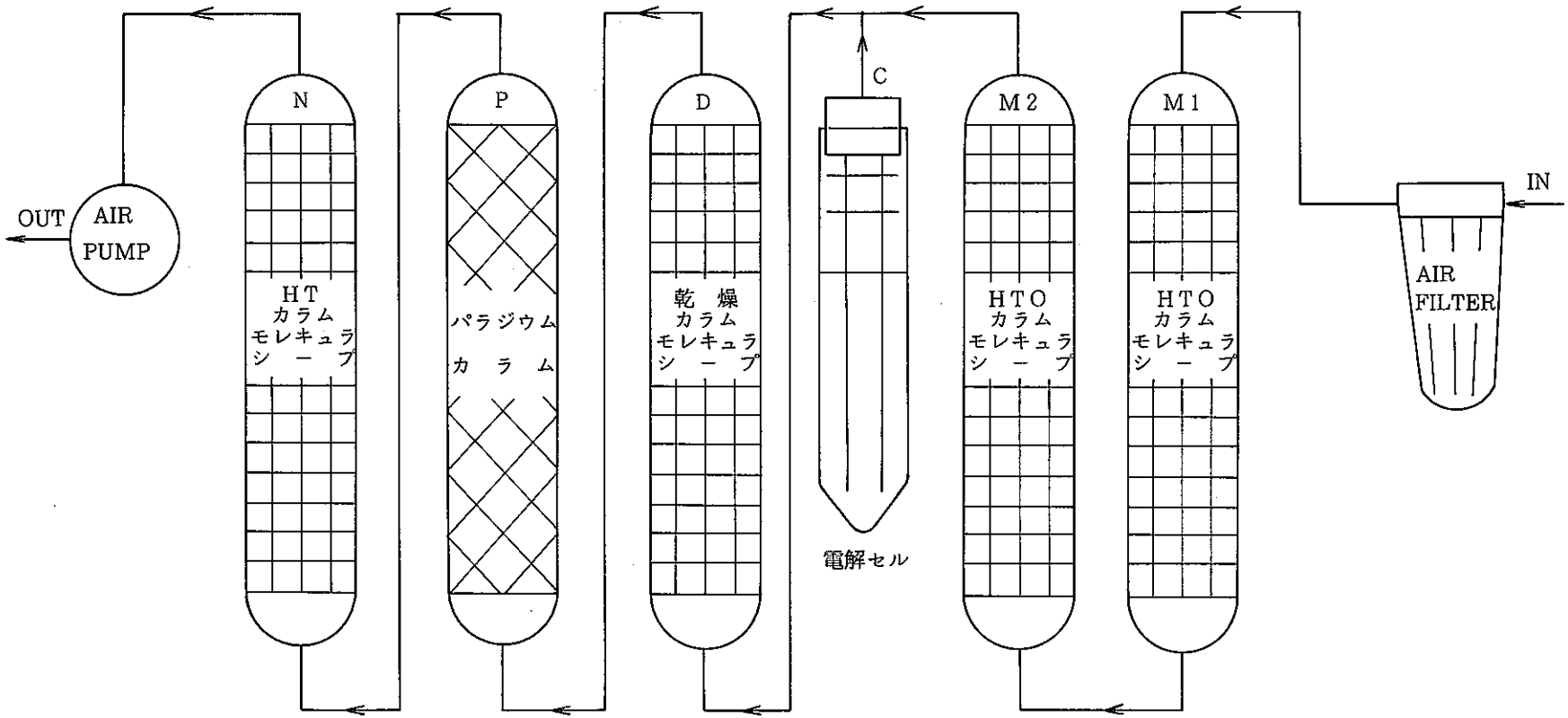


図2　大気中の水分およびガス状トリチウム捕集装置系統図

大気中HTO・HT採取記録

1. 採取時間：　1 9 □□ 年 □□ 月 □□ 日 □□ 時 □□ 分より
□□ 月 □□ 日 □□ 時 □□ 分まで

2. 空気流量：

回収時	
設置時	
流量Ⓐ	

m^3

採取場所：A−

3. 捕集量：

	HTOカラムM1	HTOカラムM2	電解セル Ⓒ	乾燥カラム Ⓓ	Pdカラム Ⓟ	HTカラム Ⓝ
回収時 (g)						
設置時 (g)						
捕集量 (g)						

4. 酸化効率：

$$\frac{Ⓟ + Ⓝ}{|Ⓒ| - Ⓓ} \times 100 = \square\square\square\square\square \%$$

---

1. 採取時間：　1 9 □□ 年 □□ 月 □□ 日 □□ 時 □□ 分より
□□ 月 □□ 日 □□ 時 □□ 分まで

2. 空気流量：

回収時	
設置時	
流量Ⓐ	

m^3

採取場所：N−

3. 捕集量：

	HTOカラムM1	HTOカラムM2	電解セル Ⓒ	乾燥カラム Ⓓ	Pdカラム Ⓟ	HTカラム Ⓝ
回収時 (g)						
設置時 (g)						
捕集量 (g)						

4. 酸化効率：

$$\frac{Ⓟ + Ⓝ}{|Ⓒ| - Ⓓ} \times 100 = \square\square\square\square\square \%$$

---

1. 採取時間：　1 9 □□ 年 □□ 月 □□ 日 □□ 時 □□ 分より
□□ 月 □□ 日 □□ 時 □□ 分まで

2. 空気流量：

回収時	
設置時	
流量Ⓐ	

m^3

採取場所：T−

3. 捕集量：

	HTOカラムM1	HTOカラムM2	電解セル Ⓒ	乾燥カラム Ⓓ	Pdカラム Ⓟ	HTカラム Ⓝ
回収時 (g)						
設置時 (g)						
捕集量 (g)						

4. 酸化効率：

$$\frac{Ⓟ + Ⓝ}{|Ⓒ| - Ⓓ} \times 100 = \square\square\square\square\square \%$$

図3　トリチウム採取記録用紙

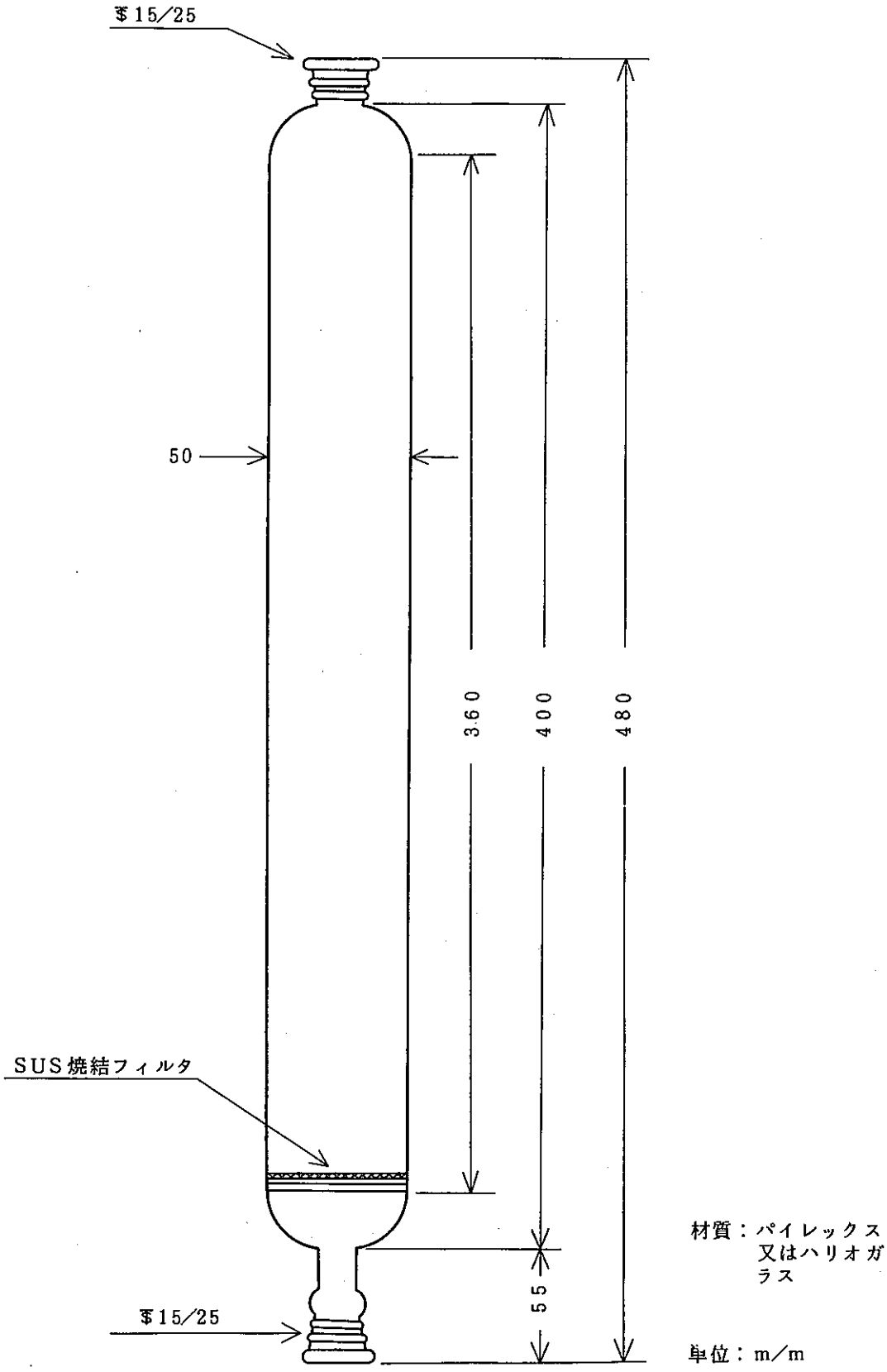

₮15/25
50
360
400
480
SUS焼結フィルタ
55
₮15/25
材質：パイレックス
又はハリオガラス
単位：m/m

図4　ガラスカラム

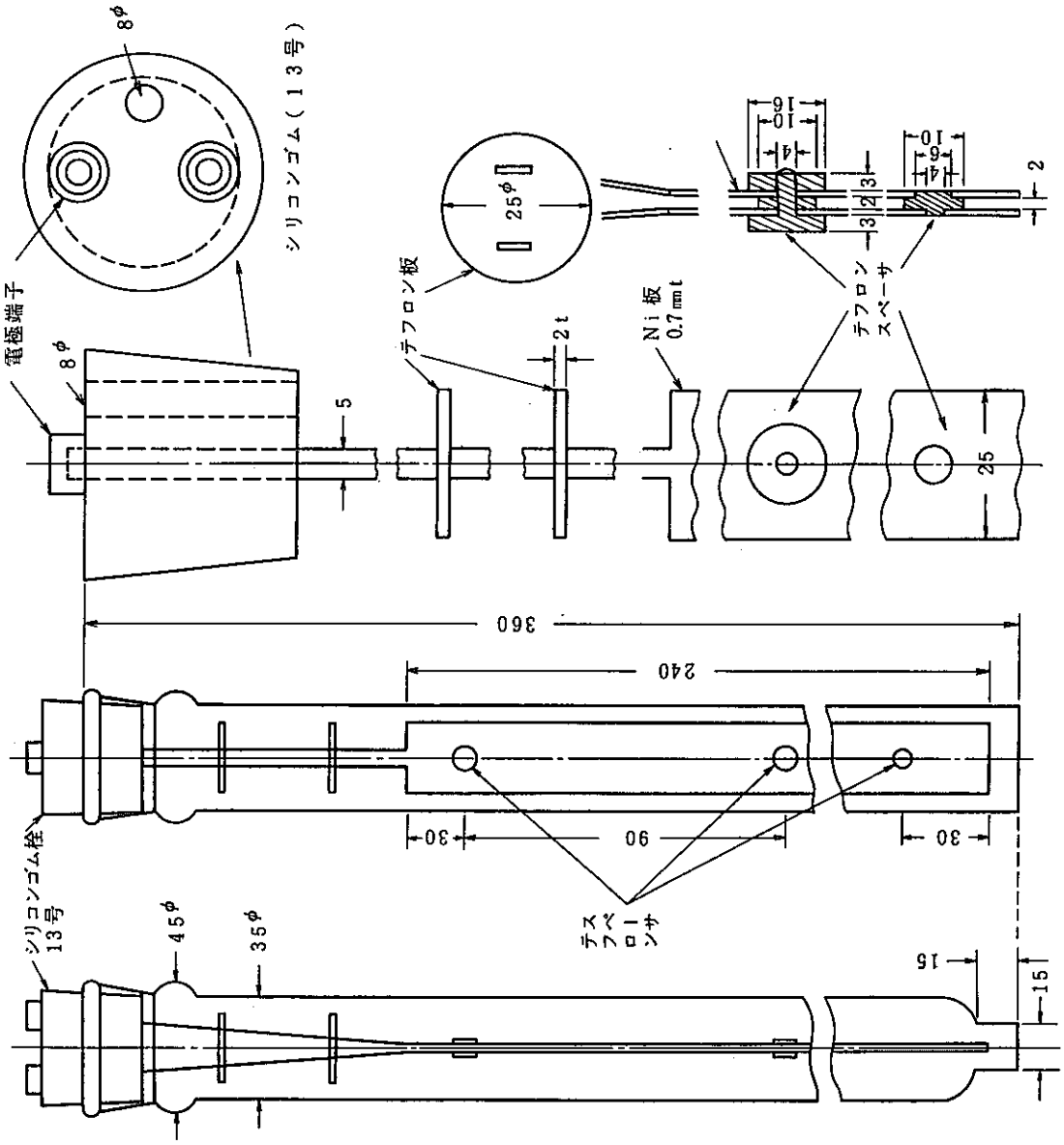
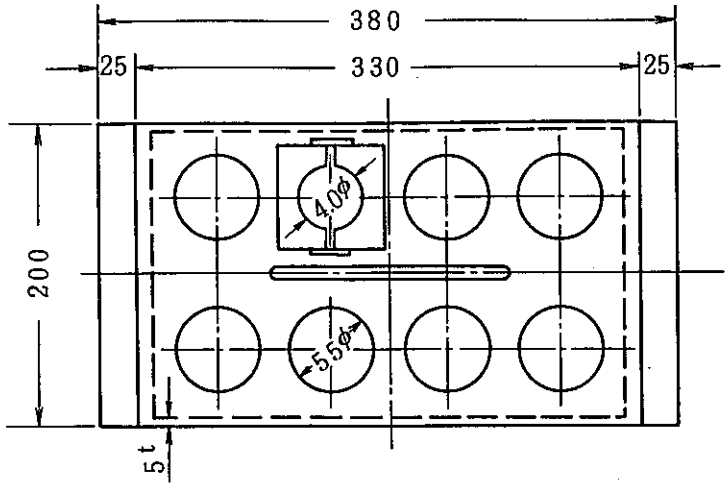
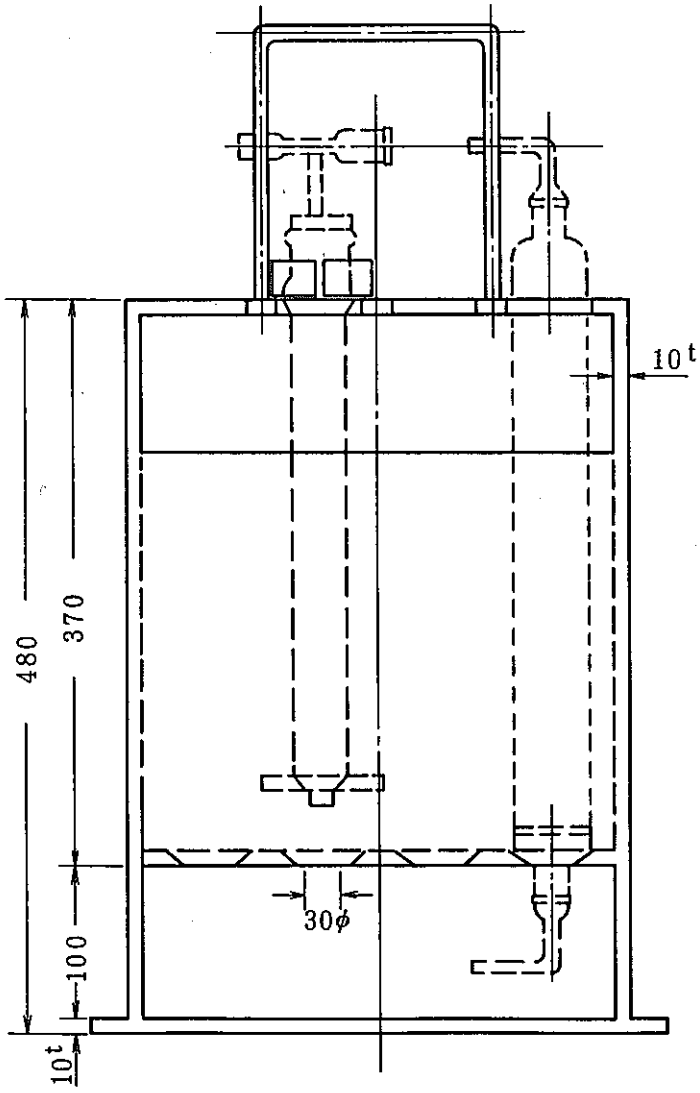

単 位：m/m
電極端子
シリコンゴム（13号）
テフロン板
Ni板 0.7mmt
テフロンスペーサ
Ni電極板
ガラスセル
テスフペローンサ
シリコンゴム栓 13号
360
240
90
30
25
15
2t
5
2
3
4
6
10
16
45φ
35φ
8φ
25φ

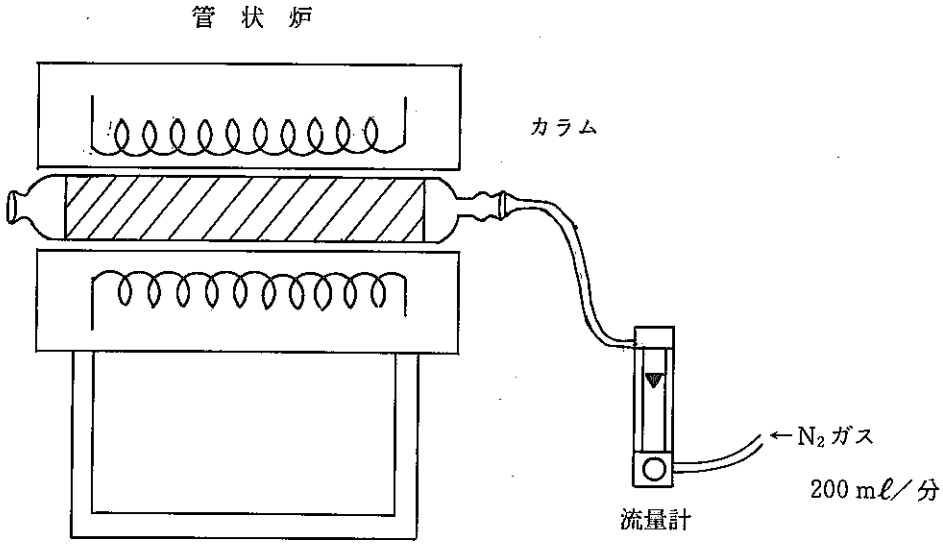
図5 電解セル



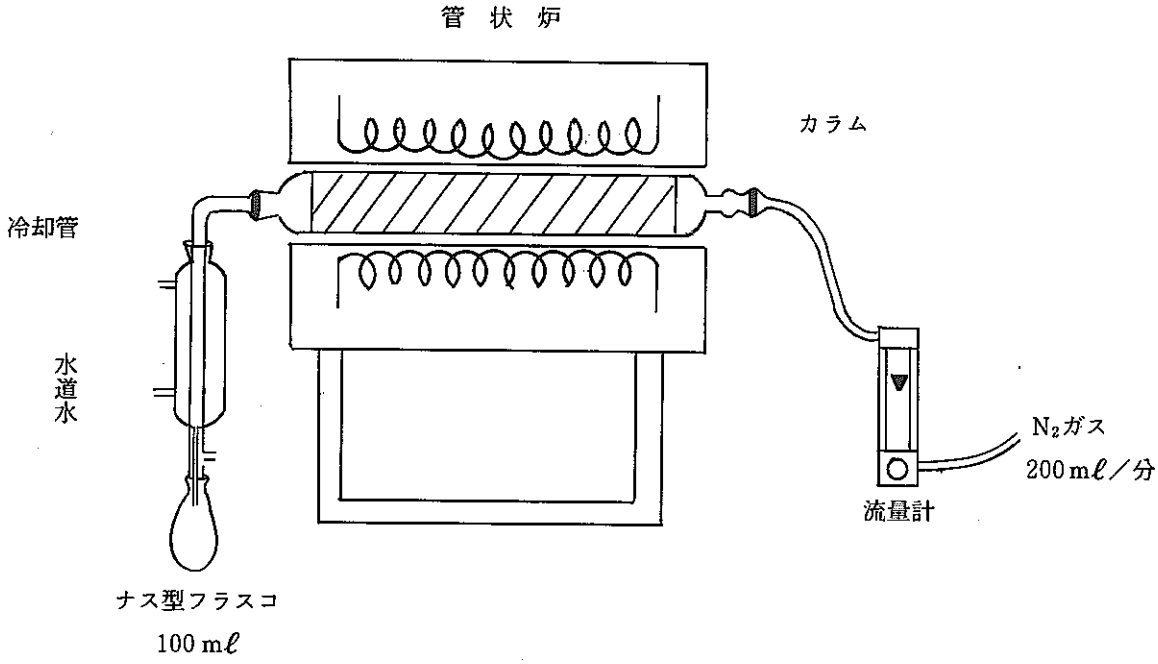


材質：透明塩ビ製
但し，底部はグレー
取手：ＳＵＳ丸棒製

図6　カラムケース



図－7　カラムの空焼き



図－8　捕集水の焼き出し

大気中の^{3}H分析法

1. 要　旨

大気中トリチウム捕集装置を用いて捕集したトリチウムの測定を行う。

2. 適用範囲

本法は，大気中に含まれる水蒸気状およびガス状トリチウムの分析法として適用する。B.G 3cpm，測定時間300分，計数効率15％の場合B.Gの標準偏差の3倍を検出限界とすると，捕水量60g，サンプリング流量を20m^{3}としたとき検出限界値は0.1pCi／m^3（Air）である。

3. 試薬および装置

「雨水中の^{3}H分析法」（41・222・57・H3・01(1986)）に準ずる。

4. 安　全

「雨水中の^{3}H分析法」（41・222・57・H3・01(1986)）に準ずる。

5. 分析操作

「雨水中の^{3}H分析法」（41・222・57・H3・01(1986)）に準ずる。

6. 測定操作

「雨水中の^{3}H分析法」（41・222・57・H3・01(1986)）に準ずる。

7. 計　算

$$C_1=\left(\frac{\frac{S_1}{t_{s1}}}{E_{s1}}-\frac{\frac{B}{t_b}}{E_b}\right)\times\frac{1000}{W}\times\frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C_1=\sqrt{\frac{\frac{S_1}{t_{s1}^2}}{E_{s1}^2}+\frac{\frac{B}{t_b^2}}{E_b^2}}\times\frac{1000}{W}\times\frac{1}{2.22}$$

$$C_2=\left(\frac{\frac{S_2}{t_{s2}}}{E_{s2}}-\frac{\frac{B}{t_b}}{E_b}\right)\times\frac{1000}{W}\times\frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C_2=\sqrt{\frac{\frac{S_2}{t_{s2}^2}}{E_{s2}^2}+\frac{\frac{B}{t_b^2}}{E_b^2}}\times\frac{1000}{W}\times\frac{1}{2.22}$$

$$C_{HTO}=\frac{C_1\times M}{Q\times 1000}$$

$$\sigma C_{HTO}=\frac{\sigma C_1\times M}{Q\times 1000}$$

$$C_{HT}=\frac{C_2\times(P+N)}{Q\times 1000}\times\frac{100}{L}$$

$$\sigma C_{HT}=\frac{\sigma C_2\times(P+N)}{Q\times 1000}\times\frac{100}{L}$$

ここで

C_1　：捕集水中のトリチウム濃度（pCi／ℓ）

σC_1：C_1の標準偏差（１σ）

C_2　：酸化水中のトリチウム濃度（pCi／ℓ）

σC_2：C_2の標準偏差

S_1　：捕集水のトリチウムチャネルカウント数

S_2　：酸化水のトリチウムチャネルカウント数

B ：バックグラウンド試料のトリチウムチャネルカウント数

t_{s1} ：S_1の計数時間

t_{s2} ：S_2の計数時間

t_b ：Bの計数時間

E_{s1} ：捕集水の計数効率

E_{s2} ：酸化水の計数効率

E_b ：バックグラウンド試料の計数効率

W ：試料水量（mℓ）

C_{HTO} ：大気中HTO濃度（pCi/m^3－大気）

σC_{HTO} ：C_{HTO}の標準偏差（1σ）

C_{HT} ：大気中HT濃度（pCi/m^3－大気）

σC_{HT} ：C_{HT}の標準偏差（1σ）

M ：大気中水分の捕集水量

P ：パラジウムカラムの重量増加分（g）

N ：HTカラム（モレキュラシーブ）の重量増加分（g）

Q ：サンプリング流量（m^3）

L ：パラジウム触媒による酸化効率（%）

8. 工程図

「雨水中の^{3}H分析法」（41・222・57・H3・01(1986)）に準ずる。

大気中のCO_2捕集法

1. 要　旨

大気中の^{14}C濃度を測定する目的から，CO_2捕集装置を用いて一定期間サンプリングを行い，水酸化ナトリウム溶液にCO_2を捕集する。捕集したCO_2は，炭酸塩の形にして固定する。

2. 適用範囲

本捕集法は，大気中のCO_2の捕集に適用する。

捕集は，屋外で風通しの良く塵埃の少ない所を選び，捕集量は$CaCO_3$の重量で50g以上捕集する。大気中のCO_2濃度を360 ppmと仮定した場合，サンプリング流量は35 m^3以上必要である。

また，CO_2の捕集方式を植物試料等の試料燃焼装置と接続することにより，燃焼ガス中のCO_2の捕集にも適用する。

3. 試薬および装置

試　薬

1) 水酸化ナトリウム　3M NaOH：NaOHに含まれるCO_2を$Ba(OH)_2$を加えてあらかじめ除いたもの。
2) 塩化アンモニウム　$NH_4C\ell$
3) 塩化カルシウム　20％$CaC\ell_2$：調整後一晩放置してからろ過したもの。
4) 水酸化バリウム　$Ba(OH)_2$

装　置

1) 大気中CO_2捕集装置：図－1
2) pH計
3) 電気炉
4) 天　秤
5) ろ過器

4. 安　全

1) 水酸化ナトリウムの取り扱いには十分注意し，皮膚や目等に付いた場合は，ただちに多量の水で洗い流す。
2) 電気炉，ヒータ等による火傷に注意する。
3) ガラス器具の取り扱いは，破損等による怪我のないよう注意する。
4) バリウム塩（$BaCO_3$等）は，毒性が強いので取り扱いには十分注意すること。

5. 捕集操作

操　　作	備　　考
1) 蒸留水(500mℓ)1本と3MNaOH(800mℓ)2本のバブラを準備する。	1) 図−1参照 蒸留水バブラは加湿用。
2) 図−1のように捕集装置にバブラをセットする。	
3) 積算流量計のメータ値を読み取り，所定の用紙に記録する。	
4) バブラの接続を再度確認した後,エア・ポンプのスイッチをONにする。	
5) 流量調節バルブで空気のサンプリング流量を1〜1.5ℓ/分にする。	
6) 捕集開始時刻を記録する。	
7) 一定期間連続して捕集を行う。	7) 冬期においては，捕集したCO_2が多いと，バブラのフィルタにNa_2CO_3が析出し，詰まることがあるので注意する。 対策としては，1)CO_2の捕集量をおさえる，2)バブラを加温する，3)NaOHの濃度を下げる等がある。
8) 捕集が終了したらエア・ポンプのスイッチをOFFにする。	
9) 捕集終了時刻を記録する。	
10) 積算流量計のメータ値を読み取り記録する。	
11) バブラをNaOH №2，NaOH №1,蒸留水の順に装置より取りはずす。	11) バブラ内に圧力がかかっているので順序に注意する。
12) 3ℓビーカに蒸留水バブラとNaOH №1バブラの溶液を移す。バブラは水洗し洗液はビーカに合わせる。 蒸留水を加えて全量を2.5ℓにする。	
13) 2ℓビーカにNaOH №2バブラの溶液を移す。バブラは水洗し洗液はビーカに合わせる。 蒸留水を加えて全量を1.7ℓにする。	
14) それぞれのNaOH溶液に，良く撹拌しながら$NH_4Cℓ$を加え，pHが10.5になるように調整する。	
15) NaOH №1のビーカに計算式から求めた量の20% $CaCℓ_2$を，良く撹拌しながら少量ずつ加え$CaCO_3$の沈殿を生成させる。	15)　$M=Q\times 8$ ここで， M：20%$CaCℓ_2$(mℓ) Q：サンプリング流量(m^3)

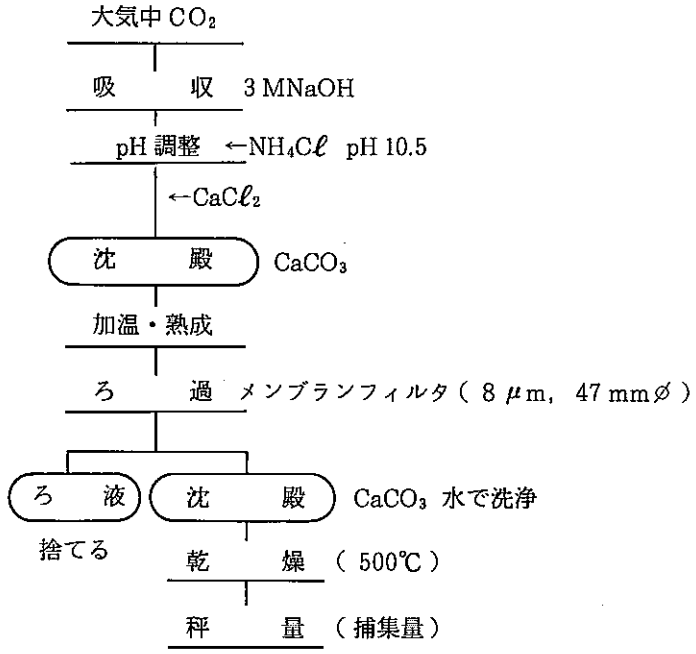
操　　作	備　　考
16) 生成した$CaCO_3$の沈殿は，撹拌しながらヒータで約50℃に加温して熟成させ静置する。	16) 撹拌をおこたると突沸の恐れがあるので注意する。
17) 上澄液に$CaC\ell_2$を少量加え沈殿が生成しないのを確認する。沈殿が生成する場合は，20％$CaC\ell_2$を100mℓづつ加え，その都度確認する。	17) $CaC\ell_2$はあまり過剰に加えないよう注意する。
18) NaOH No.2のビーカには20％$CaC\ell_2$を100mℓ加えた後，操作16)，17)を行う。	
19) $CaCO_3$の沈殿はメンブランフィルタ(8μ，47mmφ)でろ過し，沈殿は蒸留水で洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	
20) 沈殿を磁製ルツボに入れ電気炉(500℃)で30分乾燥を行う。	
21) 放冷後$CaCO_3$を秤量してCO_2の捕集量とする。	
22) $CaCO_3$はサンプル容器に入れ，サンプリング場所，期間，重量を明記して保管する。	
23) NaOHバブラの1段当たりの捕集率は計算式から求める。	23) 捕集率(％)＝ $\left(1-\frac{M_2}{M_1}\right)\times 100$ ここで M_1：NaOH No.1バブラより得られた$CaCO_3$の重量(g) M_2：NaOH No.2バブラより得られた$CaCO_3$の重量(g)

^{14}C 測定用試料記録

No.

試料名	＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿ ＿＿＿＿＿＿
採取場所	＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿
採取日	＿年 ＿月 ＿日 ＿時 ＿分 ～ ＿年 ＿月 ＿日 ＿時 ＿分
流量設定値	＿＿＿＿＿＿
積算流量計値	開始時：＿＿＿＿m^3，終了時：＿＿＿＿＿＿m^3
サンプリング流量	＿＿＿＿＿＿m^3 (Q)
NaOH 溶液	1段目 ＿＿＿＿＿ mol ＿＿＿＿＿ mℓ
	2段目 ＿＿＿＿＿ mol ＿＿＿＿＿ mℓ
$CaCℓ_2$ 量	＿＿＿＿＿ %，＿＿＿＿＿mℓ
燃焼試料量	＿＿＿＿＿ g
試料乾分率	＿＿＿＿＿ %
1段目の$CaCO_3$量	＿＿＿＿＿ g（M_1）
2段目の$CaCO_3$量	＿＿＿＿＿ g（M_2）
捕集効率	＿＿＿＿＿ %（$1-\frac{M_2}{M_1}$）
備考	

6. 工 程 図



大気中 CO_2 捕集工程

7. 大気中 CO_2 捕集装置

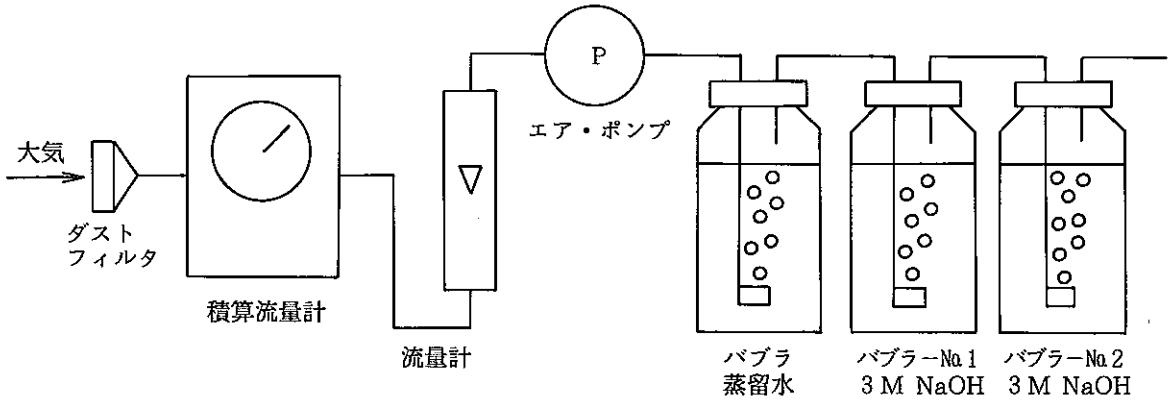


図1 大気中 CO_2 捕集装置

環境試料中の^{14}C分析法

1. 要　旨

大気中CO_2および植物等の炭素を固定した炭酸カルシウムを酸分解して，CO_2を生成する。このCO_2を直接液体シンチレータに吸収させ，低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタにより^{14}Cのβ^-線を計測し定量する。

2. 適用範囲

本分析法は，炭酸カルシウム等の炭酸塩となっている試料に適用する。B.Gを15 cpm，計数時間250分，計数効率70％の場合，B.G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は，1 pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試　薬

1) 液体シンチレータ：NEN社　OXIFLUOR－CO_2
2) 過塩素酸　$HC\ell O_4$

装　置

1) 酸分解装置　　：図－1
2) CO_2吸収バブラ　：図－2
3) バイアルビン　　：テフロン製100 mℓ
4) ホールピペット　：50 mℓ
5) 天　秤　　：最小読み取り　0.0001 g
6) 温度計　　：0～50℃
7) 流量計　　：N_2用　30～300 mℓ／分
8) N_2ガス

4. 安全

1) シンチレータを皮ふに付けたり，吸入しないように注意する。
2) 過塩素酸は，火災の恐れから紙，布等に付けない。
3) ガラス器具等の破損による怪我のないよう注意する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 試料 ($CaCO_3$) 約 15 g を，図－1 酸分解装置の蒸留フラスコに分取する。	1) 図－1 参照
2) 水 50 mℓ を加え，装置にセットする。	
3) N_2 ガスを流し酸分解装置および CO_2 吸収バブラ内の空気を置換する。	3) 置換は，200 mℓ／分で10分程行う。
4) 滴下ロートに過塩素酸 50 mℓ を入れる。	
5) N_2 ガスを 50 mℓ／分で流す。	
6) CO_2 吸収バブラにシンチレータ約 102 mℓ を入れる。	6) 空気中の CO_2 を吸収するので，操作は手早く行う。
7) 過塩素酸を約 2 mℓ／分の速さで滴下する。	7) CO_2 の発生量に注意しながら行う。
8) CO_2 吸収バブラの回りを水で冷却する。	8) CO_2 を吸収する時発熱する。
9) $CaCO_3$ が全て分解したら，残りの過塩素酸を滴下し，蒸留フラスコを軽く振って，フラスコの内壁を洗う。	
10) N_2 ガスを 200 mℓ／分で 10～15 分流し，フラスコ内に残る CO_2 を追い出す。	10) この時，バブラのフィルタが詰まることがあるので注意する。詰まった時は，N_2 ガスを止めバブラ内のシンチレータでフィルタを洗うようにする。
11) CO_2 を吸収したシンチレータは，バブラの冷却水の温度を調節して，ホールピペットの検定温度にする。	11) 通常 20 ℃
12) バイアルビンの空重量 (Wo) を測定し記録する。	12) 0.1 mg まで測定する。
13) バイアルビンに CO_2 を吸収したシンチレータ 100 mℓ をホールピペットで正確に手早く取る。 バイアルビンの重量 (Ws) を測定し記録する。	13) 誤差を生ずる原因になるので正確に行う。
14) バックグラウンドの測定用試料を，操作 12), 13) の要領で調整し，ブランクのシンチレータ 100 mℓ の重量 (W_B) を正確に求める。	14) ブランクのシンチレータもホールピペットの検定温度に調節して行う。
15) バイアルビンは，アルコールを用いて良く拭いたのち，低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタ内に一晩静置してから測定を行う。	15) 測定待ちの状態で静置する。
16) 測定は測定時間 50 分で 5 回繰り返し行う。	16) 測定条件等はあらかじめ設定しておく。
17) シンチレータ 100 mℓ が吸収した炭素量 (供試料量) は，計算式から求める。	17) $W=\dfrac{Ws-Wo-W_B}{44}\times 12$

操　　作	備　　考
	ここで W：供試料量（g. ^{12}C） Ws: CO_2を吸収したシンチレータを入れたバイアルビンの重量 Wo: バイアルビンの空重量 W_B: ブランクのシンチレータ100mℓの重量

6. 標準線源の調整

標準線源は，使用するシンチレータによってクエンチングの度合が異なる場合もあることから，使用の都度線源を調整し計数効率を求める。

尚，調整した標準線源は時間が経過するとクエンチングを生ずるため長期（1週間内）の使用は出来ない。

調整操作は，以下の操作を除き**5.分析操作**と同様の操作により行う。

操　　作	備　　考
1) $CaCO_3$約15gを，図－1酸分解装置の蒸留フラスコに分取する。	1) $CaCO_3$は^{14}C濃度があまり高くないもの。 図－1参照
2) $Na_2{}^{14}CO_3$の形で標識された^{14}Cを1～2×10^5 dpmスパイクする。	
3) 水50mℓを加え良く撹拌したのち，装置にセットする。	
4) CO_2吸収バブラにシンチレータ約105mℓを入れ，CO_2を吸収させる。	
5) シンチレータへのCO_2の吸収操作が終了したら，バブラのフィルタ部を用いてシンチレータを良く撹拌する。	5) N_2ガスを流しながら行うとよい。
6) バイアルビンにシンチレータ100mℓを正確に取り，これを標準線源とする。	6) CO_2の吸収量は目安として測定しておく。
7) 残りのシンチレータから20mℓバイアルビン(ガラス製)に正確に3mℓを取り，これにトルエンシンチレータ17mℓを入れ，全量を20mℓとする。	
8) 7)で調整した試料は，標準線源の値付けのため効率トレーサ法により正確にその放射能を定量し，その結果から標準線源の放射能強度を算出する。	8) トレーサとする線源は市販の^{14}C標準線源を用いる。

7. 計　算

^{14}C の比放射能は，次式により求める。

$$C = \left(\frac{S}{t_s} - \frac{B}{t_b}\right) \times \frac{100}{E} \times \frac{1}{W}$$

$$\sigma C = \sqrt{\frac{S}{t_s^2} + \frac{B}{t_b^2}} \times \frac{100}{E} \times \frac{1}{W}$$

ここで，

C：^{14}C 比放射能（dpm／g ^{12}C）

σC：Cの標準偏差（1σ）

S：試料のカウント数

B：バックグラウンド測定用試料のカウント数

t_s：試料の計数時間（分）

t_b：バックグラウンド試料の計数時間（分）

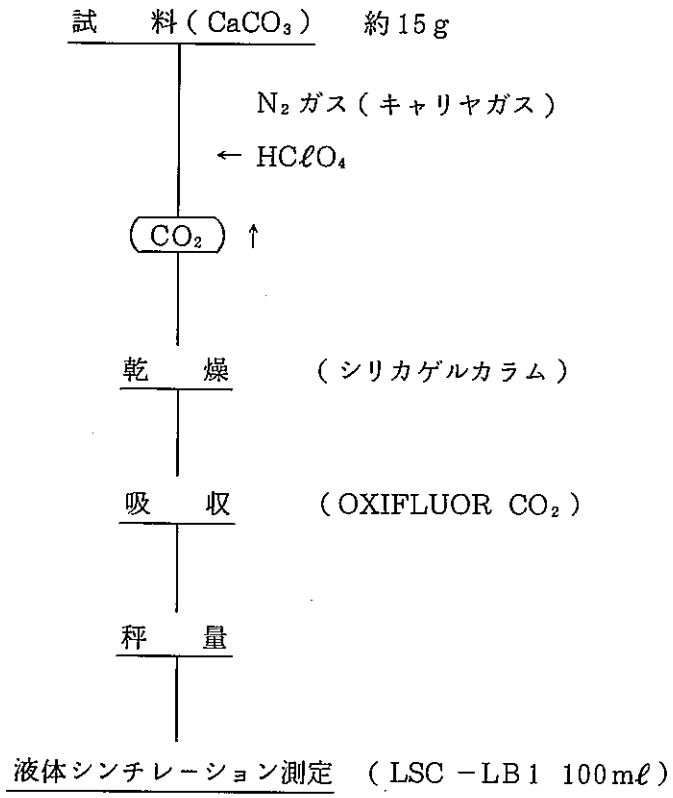
E：計数効率（%）

W：供試料量（g ^{12}C）

8. 参考文献

1）渡辺　均，佐藤悦朗，並木　篤，石田順一郎他：PNC N844 85−18（1985）
"環境中炭素－14濃度測定法の検討"

9. 工 程 図


試 料 ($CaCO_3$) 約15g
N_2 ガス (キャリヤガス)
← $HC\ell O_4$
CO_2 ↑
乾 燥 (シリカゲルカラム)
吸 収 (OXIFLUOR CO_2)
秤 量
液体シンチレーション測定 (LSC -LB1 100mℓ)

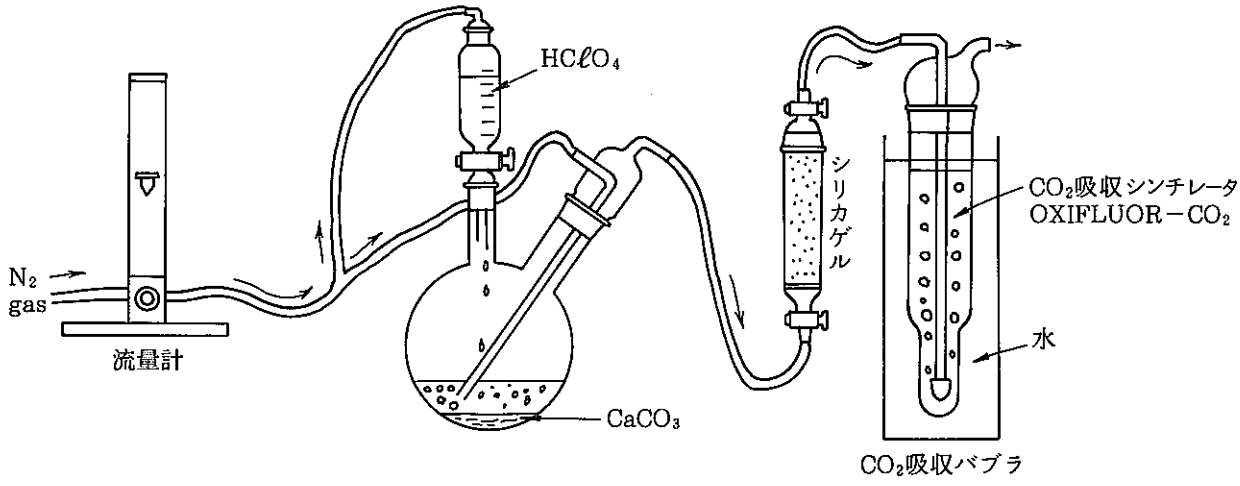


図1 酸 分 解 装 置

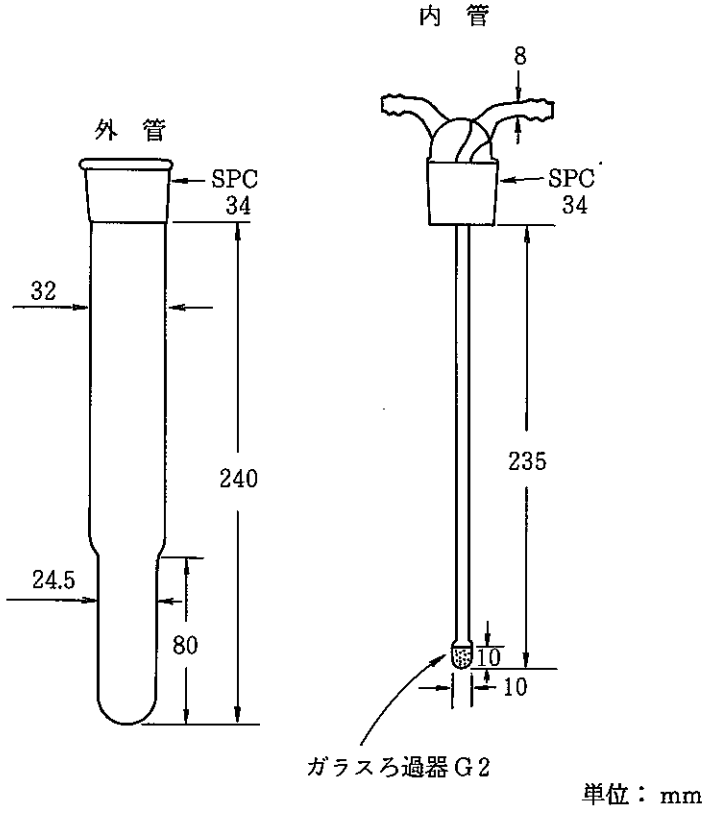


図2 CO_2 吸収バブラ

大気中^{131}I分析法

本法は「Ge(Li)検出器を用いたγ線スペクトロメトリ」(40・501・55・GELI・01(1986))によるものとする。

雨水の採取および前処理法

1. 要　旨

1カ月分の雨水を1試料とし，70A－H型放射能降水採取装置により採取する。

2. 採取に要する器具

1) 採取器：70A－H型放射能降水採取装置，直径252mm，受水面積500 cm^2

2) 貯水びん：10ℓ用ポリエチレン瓶（細口）

3. 採 取 量

1ケ月間の全降雨を1試料とする。

4. 設置場所

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

5. 安　全

試料採取場所への移動および試料の運搬等，車の運転には十分注意し交通事故等のないようにすること。

6. 作業手順

1) 毎月始めに採取を開始し，開始日付，採取場所を明記したポリエチレン瓶を設置する。

（注）降雨量が多い時期は，ポリエチレン瓶を点検し，あふれそうな時はポリエチレン瓶を交換する。

2) 前月設置のポリエチレン瓶を回収し，回収日付を記録する。

3) 受水ロートの内面や導管に付着したちりを水道水で洗い落とした後，1)の新ポリエチレン瓶を設置し，脱脂綿を導管口につめる。

4) 採取した降水を秤量し，1カ月の降水量，採水期間を所定の記録用紙に記入する。

雨水中の全β放射能測定法

本法は「飲料水・原水中の全β放射能測定法」(41・221・58・BETA・01(1986))に準ずるものとする。

雨水中の^{3}H分析法
(蒸留法)

1. 要　旨

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

2. 適用範囲

本法は，雨水，飲料水，湖沼水，河川水，海水等，水試料中のトリチウムの分析法として適用する。B. G 3 cpm，測定時間300分，計数効率15％の場合，B. G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は2 pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試　薬

1) 液体シンチレータ；アクアゾル－2又はシンチゾルEXH

2) トリチウム標準溶液；RCC（Radiochemical Centre，英国）製標準溶液

3) クエンチングスタンダード；トリチウム標準溶液の既知量（10,000～100,000 dpm程度）と，クエンチャとしてアセトン（0～10mℓ）をシンチレータに溶解して，表1のようなクエンチングスタンダードを調整する。

表　1

試料番号	トリチウム標準溶液 No. dpm／mℓ	アセトン	シンチレータ
1	1mℓ	0 mℓ	99 mℓ
2	〃	0.25 〃	98.75 〃
3	〃	0.5 〃	98.5 〃
4	〃	1.0 〃	98 〃
5	〃	1.5 〃	97.5 〃
6	〃	2.0 〃	97 〃
7	〃	3.0 〃	96 〃
8	〃	4.0 〃	95 〃
9	〃	5.0 〃	94 〃
10	〃	6.0 〃	93 〃
11	〃	9.0 〃	90 〃
12	〃	10.0 〃	89 〃

4) 過酸化ナトリウム　Na_2O_2

5) 硝酸銀溶液 $AgNO_3$ ：硝酸銀 1 g を 0.1 M硝酸 100 mℓ に溶解する。

装　置

1) 蒸留装置：硬質ガラス製，図 1 参照

2) 測定用バイアル：容量 100 mℓ テフロン製バイアル

3) 測定用バイアル：容量 20 mℓ ポリエチレン製バイアル

4) マントルヒータ：100 V−200 W，100 mℓ ナス型フラスコ用

5) スライダック：0 ～ 110 V，3 A 程度

6) ウォータバス：約 50℃に温度調節可能

7) 低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタ：Aloka 製 LSC−LB 1

4. 安　全

1) ガラス器具を取り扱うときは，破損による怪我や火傷に十分注意すること。

2) 過酸化ナトリウム　Na_2O_2

a) 皮膚についたときは，すぐに水で洗い流す。

b) 吸入しないようにする。

c) 湿気の多い場所での保管は避ける。

d) 発火のおそれがあるので，水気を含む紙等には付着させない。

3) シンチゾル EXH，アクアゾル−2

a) 吸入しないようにする。

b) 皮膚についたときは，すぐに水で洗い流す。

c) 火気に十分注意する。

4) 線源を使用しないときは，必ず所定の場所に保管すること。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 試料約 70 mℓ を 100 mℓ ナス型フラスコにとり過酸化ナトリウム 0.1 g を加える。	1) フラスコは使用前によく乾燥しておく。
2) 蒸留装置を組み立て，冷却水が流れていることを確認してからマントルヒータに通電する。スライダックを調節して約 70 Vの電圧にし，蒸留液は100 mℓ ナス型フラスコに受ける。この状態で，試料が乾固寸前になるまで蒸留を行う。	2) 試料の突沸に注意する。

操　　作	備　　考
3) この蒸留水数mℓをビーカにとり，これに硝酸銀水溶液数滴を加え，白濁する場合にはこの蒸留液を再度蒸留し，白濁しなくなるまでこの操作をくり返す。	
4) 蒸留液40mℓを液体シンチレーション測定用100mℓバイアル瓶にとり，これに液体シンチレータ（アクアゾル－2）60mℓを加えてふたをし，よく振り混ぜる。	
5) ウォータバスを用い50℃で約10分間温める。	
6) 加温後，よく振り混ぜ約15分間放置冷却する。	6) すぐに測定器内に入れると，水とアクアゾル－2が分離してしまう。
7) バイアル瓶の外側をティッシュ等を用いてよく拭ったのち，化学ルミネッセンスによる偽計数を避けるため，一晩冷暗所に放置する。	7) 測定器内に測定待ちの状態で放置するのがよい。 シンチゾルEXH 15°～18℃ アクアゾル－2　12～15℃
8) 極低トリチウム濃度水（蒸留鉱泉水40mℓを測定用バイアル瓶にとり，試料と同様に4)～6)の操作を行ない，バックグラウンド測定用試料とする。	
(注) 20mℓバイアル瓶を使用する場合には4)以降を以下の操作とする。	
4) 液体シンチレーション測定用20mℓバイアル瓶に蒸留液8mℓをとり，これに液体シンチレータ（シンチゾルEXH）12mℓを加えて蓋をし，よく振り混ぜる。	
5) ウォータバスを用い50℃で約10分間温める。	
6) 加温後，よく振り混ぜ約15分間放置冷却する。	
7) バイアルの外側をティッシュ等を用いてよく拭ったのち，化学ルミネッセンスによる偽計数を避けるため，一晩冷暗所に放置する。	7) 測定器内に測定待ちの状態で放置するのがよい。 測定器内の温度を一定に保つ。 （シンチゾルEXH 15～18℃）
8) 極低トリチウム濃度水(蒸留鉱泉水) 8mℓを20mℓバイアル瓶にとり，試料と同様に4)～5)の操作を行ない，バックグラウンド測定用試料とする。	

6. 測定操作

測定器の詳細な使用方法については備え付けの取扱い説明書を参照すること。

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

1）計数効率補正曲線の作成

4－3)により作成したクエンチングスタンダードを用いて計数効率補正曲線を作成する。液体シンチレーション法による低エネルギーβ線の測定に関しては，その試料自身のクエンチング（消光効果）による計数効率の低下が問題であり，このクエンチングの強弱と計数効率の関係を正しく把握しておくことが重要である。クエンチングの強弱を表現する方法の一つとして，単一エネルギーのγ線を試料の外部から照射し，発生するコンプトン電子によるパルス波高分布を2つのウインドウで計測し，その比を用いる方法がある。これを外部線源標準法と呼ぶが，これはクエンチングの強弱による波高分布の違いを利用したものであり，本法ではこれを用いている。

(1) クエンチングスタンダードの計数効率の測定

各スタンダードを1～5分間ずつ20回繰り返し測定を行う。20個の計数値のうち，最初の5個を除き，標準偏差を求め，±3σの範囲からはずれた値を棄却し，残りの値の平均値をその試料のトリチウムチャンネル計数値とする。各クエンチングスタンダードの計数効率は次式で求める。

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

ここで，

N_o；各クエンチングスタンダードに加えたトリチウム放射能〔dpm〕

N_q；各クエンチングスタンダードのトリチウムチャンネルの計数〔cpm〕

E ；各クエンチングスタンダードの計数効率〔%〕

(2) 各クエンチングスタンダードの外部線源比の測定

本法では，γ線源に^{137}Csを用いているが，これは測定器によって異なる場合がある。また，この線源は内蔵されている場合とそうでない場合がある。線源が内蔵されていない場合は付属の線源を所定の位置に装着し，測定器を外部線源比測定のモードにしなければならない。内蔵されている場合は試料のトリチウムを計測後自動的に照射され計数されるようになっている。いずれの場合も，計測室内に試料がはいってから20～30分以後に計測が開始されるようにし，10回以上繰返し測定する。得られた値の最初の2～3回目を除き標準偏差を求め，±3σの範囲からはずれた値を棄却し，残りの値を計算に用いる。

各クエンチング・スタンダードの外部線源比は次式により求める。

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

ここで,

R：外部線源比

N_{EXT}：低波高側のウインドウの計数〔カウント〕

N_C：高波高側のウインドウの計数〔カウント〕

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

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

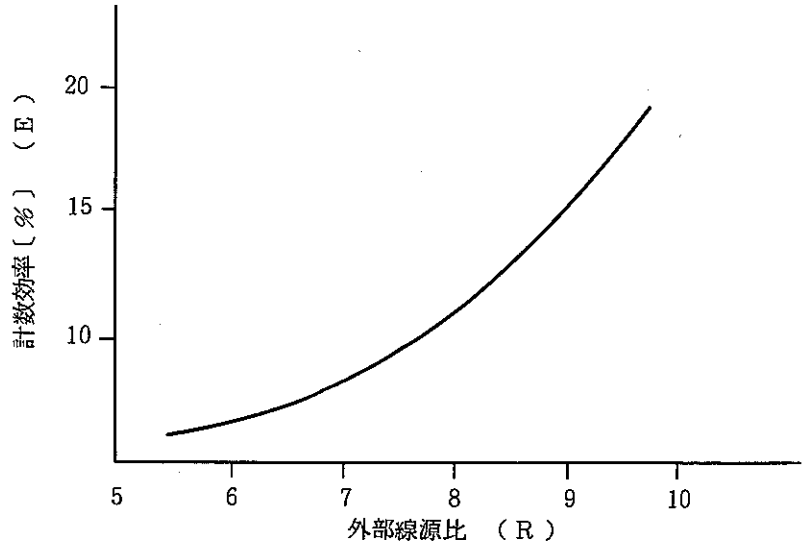


図2 計数効率補正曲線例

2) 5により調整した試料およびバックグラウンド用試料を測定器内部に一晩放置後，50分ずつ10回以上繰り返し測定を行う。得られた値の最初の2～3回目を除き，標準偏差を求め，±3σの範囲からはずれた値を棄却し，残りの値を計算に用いる。外部線源比の測定は前記6 1)(2)と同様に行なう。

（詳細調査試料の測定は，50分ずつ5回以上繰り返し測定を行い，得られた値の標準偏差を求め，±3σでの棄却を行う。）

7. 計　算

$$C = \left(\frac{\frac{S}{t_s}}{E_s} - \frac{\frac{B}{t_b}}{E_b} \right) \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C = \sqrt{\frac{\frac{S}{t_s^2}}{E_s^2} + \frac{\frac{B}{t_b^2}}{E_b^2}} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22}$$

ここで,

C：^{3}H放射能濃度（pCi／ℓ）

σC：Cの標準偏差（1σ）

S：試料のトリチウムチャネルカウント数

B：バックグラウンド測定用試料のトリチウムチャネルカウント数

t_s：試料の計数時間（分）

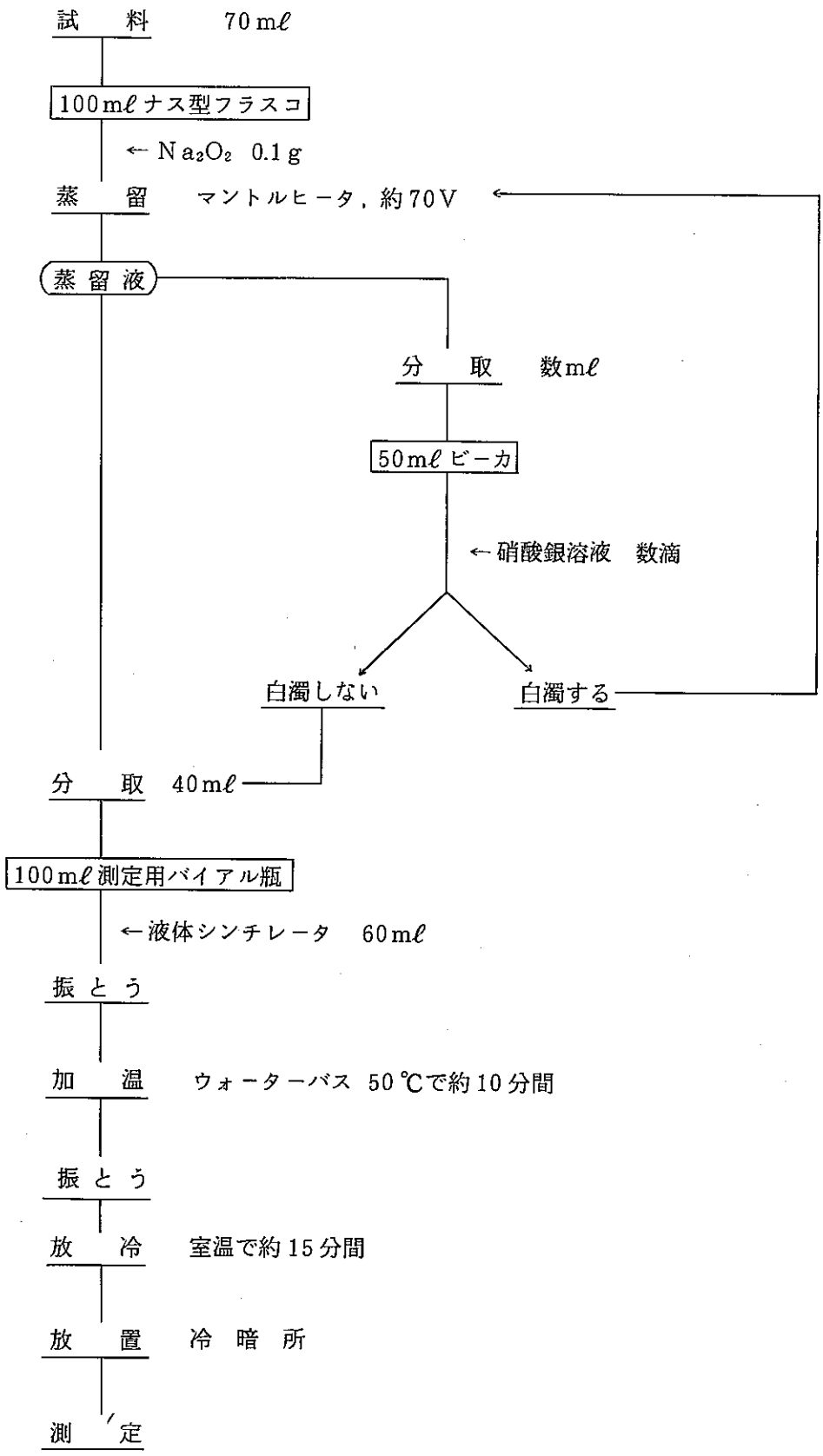
t_b：バックグラウンド試料計数時間（分）

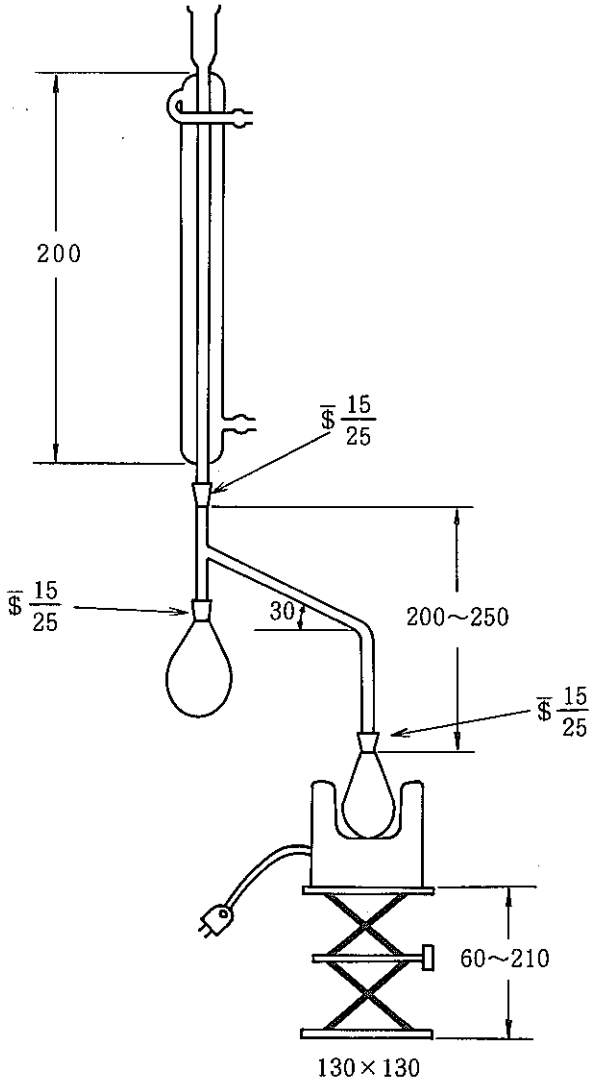
E_s：試料の計数効率

E_b：バックグラウンド試料の計数効率

W：試料水量（ℓ）

8. 工程図


試　料　70 mℓ
100 mℓ ナス型フラスコ
← Na_2O_2 0.1 g
蒸　留　マントルヒータ，約 70 V
蒸留液
分　取　数 mℓ
50 mℓ ビーカ
← 硝酸銀溶液　数滴
白濁しない
白濁する
分　取　40 mℓ
100 mℓ 測定用バイアル瓶
← 液体シンチレータ　60 mℓ
振とう
加　温　ウォーターバス 50 ℃で約 10 分間
振とう
放　冷　室温で約 15 分間
放　置　冷暗所
測　定


200
$\overline{\$}\frac{15}{25}$
$\overline{\$}\frac{15}{25}$
30
200〜250
$\overline{\$}\frac{15}{25}$
60〜210
130×130

単位：mm

図1 蒸 留 装 置

降下塵の捕集法

1. 要　旨

受水面積 5,000 cm² の大型水盤に 1 ケ月間に降下した降水と塵とを集める。

2. 採取に要する器具

1) 採取器；受水面積 5,000 cm²，深さ 30cm のステンレス製の大型水盤

2) ポリエチレン瓶；20 ℓ

3) 蒸留水

4) 硝　酸

3. 採 取 量

1 ケ月間の降下した降水と塵を全量採取する。

4. 設置場所

建物や樹木の影響のない地点を選び，水盤の底が水平になるようにする。

5. 作業手順

1) 水盤の内面を水で洗浄し，深さ約 1 cm になるように蒸留水を入れておき，1 ケ月間の降水と自然降下塵埃を受ける。この間水盤の中の水は常に 1 cm 以上の深さに保っておく。

2) 毎月初めに，水盤にたまった降水，自然降下塵埃をビーカまたは 20 ℓ ポリエチレン瓶に蒸留水を用いて洗い取る。

3) 水盤の放置期間を記録する。

4) ポリエチレン瓶に，日付，採取場所を明記する。

5) 20 ℓ ポリエチレン瓶に採取した試料水を長時間入れておく場合には硝酸 100 mℓ を加える。

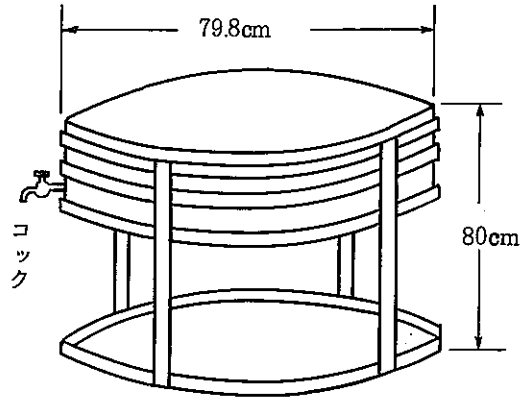


図 1　降下塵採取用大型水盤

降下塵中の全β放射能測定法

1. 要　旨

降下塵中の全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，塩化カリウムの放射能との比較により，試料中の放射能を〔mCi／Km^2〕単位で表わす方法である。

2. 適用範囲

本法は，大型水盤に降下した，降下塵中の全β分析に適用する。B.G 30 cpm，測定時間200分，計数効率30％の場合，B.G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると，検出限界値は3 pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試　薬

1）硝酸　　HNO_3

2）塩化カリウム　　$KC\ell$

3）コロジオン　　$C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4 - C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$

装　置

1）GM計数装置（端窓型）

2）天　秤：感量0.1 mg

3）電気炉：最大1000℃

4）サンドバス

5）赤外線ランプ

6）ステンレス製試料皿（2″φ）

4. 安　全

1）ガラス器具を取り扱うときは，破損による怪我等に注意する。

2）サンドバス，電気炉を使用する際には火傷をしないよう注意し，必要に応じて皮手袋を着装する。

3）硝酸を皮膚および衣服に付けぬよう十分注意する。

5. 作業手順

操　　作	備　　考
1) 採取した試料全量を10ℓビーカに移し，沸騰しないよう600～700mℓまで濃縮する。	1) 酸を加えていない試料には，HNO_3を試料10ℓにつき10mℓ加える。
2) 試料を1ℓビーカに移す。10ℓビーカを水で洗浄し洗液を1ℓビーカに合わせ60～70mℓまで濃縮する。 10ℓビーカに付着した降下塵は少量のろ紙で拭きとり磁製るつぼに入れる。	
3) 試料を100mℓビーカに移す。1ℓビーカを水で洗浄し，洗液を100mℓビーカに合わせ約20mℓまで濃縮する。 1ℓビーカに付着した降下塵は少量のろ紙で拭きとり2)の磁製るつぼに入れる。	
4) 試料を放射能測定皿に少量ずつ移し，赤外線ランプ下で乾燥する。ビーカの洗液も合わせて乾燥する。 100mℓビーカに付着した降下塵は，少量のろ紙で拭きとり，2)の磁製るつぼに入れ，電気炉で450℃7時間灰化する。	4) 試料皿はあらかじめ重量を秤っておく。
5) 灰化した試料を試料皿に加え，均一にし，少量のコロジオンで固め，赤外線ランプ下で乾固する。	
6) 放冷後，秤量し，試料皿の重量を差し引いて試料の重量を求める。	6) デシケータ内で30～60分放冷する。
7) 試料をGM計数装置（50mmφ）で200分間計測する。	7) あらかじめ，空の試料皿を用い，自然計数を200分間計測する。
8) 試料と同一重量の塩化カリウムを試料皿に秤りとり10分間計測し，計数効率を求める。	

6. 計　算

$$C=\left(\frac{S_1}{t_{s1}}-\frac{B}{t_b}\right)\times\frac{100}{E}\times\frac{1}{2.22}\times\frac{10}{W}$$

$$\sigma C=\sqrt{\frac{S_1}{t_{s1}^2}+\frac{B}{t_b^2}}\times\frac{100}{E}\times\frac{1}{2.22}\times\frac{10}{W}$$

ここで

C ： 全β放射能濃度（mCi／km^2）

σC ： Cの標準偏差（1σ）

S_1 ： 試料のカウント数

B ： バッググラウンドのカウント数

t_{s1} ： S_1の計数時間

t_b ： Bの計数時間

W ： 受水面積（cm^2）

E ： 計数効率（%）

計数効率は次式によって算出する。

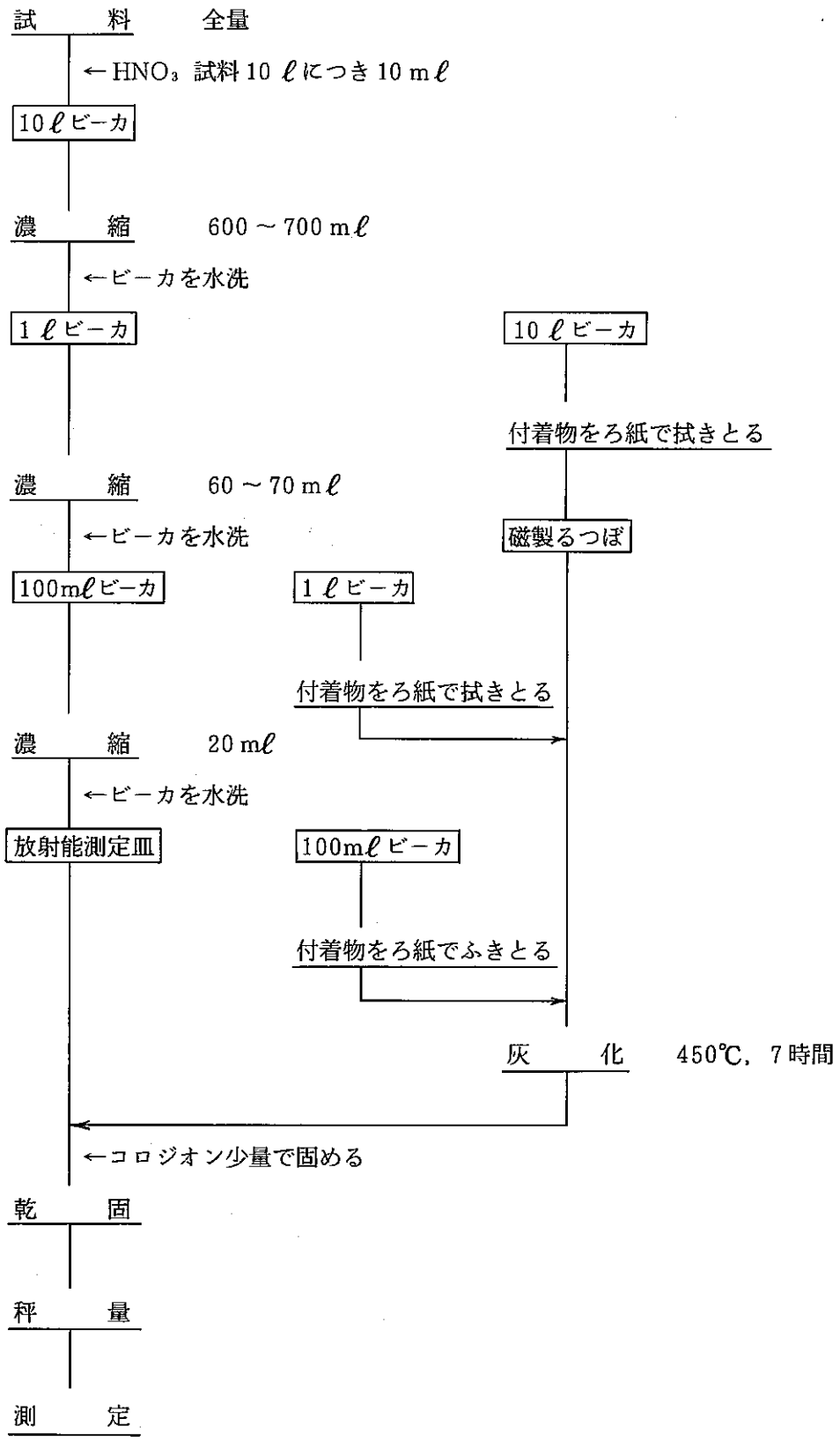
$$E = \frac{\left(\frac{S_2}{t_{s2}} - \frac{B}{t_b}\right)}{K} \times 100$$

K ： 比較試料（KCℓ）の壊変率（dpm）（＝0.9×（KCℓのmg数））

S_2 ： 比較試料のカウント数

t_{s2} ： S_2の計数時間（分）

8. 工程図


試　料　全量
←HNO_3 試料10 ℓにつき10 mℓ
10ℓビーカ
濃　縮　600 ～ 700 mℓ
←ビーカを水洗
1ℓビーカ
10ℓビーカ
付着物をろ紙で拭きとる
濃　縮　60 ～ 70 mℓ
←ビーカを水洗
磁製るつぼ
100mℓビーカ
1ℓビーカ
付着物をろ紙で拭きとる
濃　縮　20 mℓ
←ビーカを水洗
放射能測定Ⅲ
100mℓビーカ
付着物をろ紙でふきとる
灰　化　450℃，7時間
←コロジオン少量で固める
乾　固
秤　量
測　定

飲料水・湖沼水中の採取法

1. 要　旨

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

2. 採取に要する器具

1）サンプリング用ひしゃく

2）ロート

3）ポリエチレンビン：5 ℓ，500 mℓ

4）硝　酸

5）温度計

3. 採 取 量

全β測定用に5 ℓ，^{3}H測定用に500 mℓ

4. 採取場所

1）飲料水は，水道蛇口より採取する。

2）源水は，貯水池岸から，サンプリング用ひしゃくにより採取する。

5. 安　全

1）貯水池で，試料採取するときは，足をすべらしたりしないよう注意すること。

2）試料採取場所への移動および試料運搬等，車の運転には十分注意し，交通事故等のないようにすること。

6. 作業手順

1）飲料水の場合は，水道蛇口より直接，源水の場合は，サンプリング用ひしゃくとロートを用い，それぞれ5 ℓポリエチレン瓶と500 mℓポリエチレン瓶に採取する。

温度計により，水温を測定し，所定の記録用紙に記録する。

2）ポリエチレン瓶に，採取年月日，採取場所を明記する。

3）5 ℓポリエチレン瓶に硝酸10 mℓを入れ500 mℓポリエチレン瓶には入れない。

4）5 ℓポリエチレン瓶は全β放射能，500 mℓ ポリエチレン瓶は^{3}H測定用試料として用いる。

飲料水中の全α放射能測定法

本法は「飲料水・湖沼水中の全β放射能測定法」(41・221・58・BETA・01(1986)) に準ずるものとする。

飲料水・湖沼水中の全β放射能測定法

1. 要　旨

本法は，試料中からのベータ線をエネルギー区分なしに測定し，ウランの放射能との比較により，試料の放射能濃度を〔pCi／ℓ〕単位で表わすものである。

2. 適用範囲

本法は，飲料水，湖沼水，雨水，河川水中の全β分析に適用する。B.G 1cpm，測定時間200分，計数効率30％の場合 B.G 計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は0.5 pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試　薬

1）硝　酸　　HNO_3

2）U_3O_8 標準線源（2″Ø，およそ500 dpm 程度）

装　置

1）低バックグラウンド放射能測定装置

2）サンドバス

3）赤外線ランプ

4）ステンレス製試料皿（2″φ）

4. 安　全

1）ガラス器具を取り扱うときは，破損による怪我等に注意する。

2）サンドバスを使用の際には火傷をしないように注意する。
　皮手袋を着装する。

3）硝酸を皮膚および衣服に付けぬよう十分注意する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1）試料1ℓを，1ℓビーカに取り，沸騰しないよう60～70 mℓまで濃縮する。 2）試料を100 mℓビーカに移し，1ℓビーカの洗	1）酸を加えてない試料には硝酸1 mℓを加える。

操　　作	備　　考
液も 100 mℓ ビーカに加え，約 20 mℓまで濃縮する。 3）試料を放射能測定用試料皿に少量ずつ移し，赤外線ランプ下で乾燥する。ビーカの洗液も加えて乾燥する。 4）放冷後，低バックグラウンド放射能測定装置で測定する。	

6. 計　算

$$C = \left(\frac{S_1}{t_{s1}} - \frac{B}{t_b}\right) \times \frac{100}{E} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{W}$$

$$\sigma C = \sqrt{\frac{N_s}{t_{s1}^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \times \frac{100}{E} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{W}$$

ここで

C ： 全β放射能濃度（pCi／ℓ）

σC ： Cの標準偏差（1σ）

S_1 ： 試料のカウント数

B ： バックグラウンドのカウント数

t_{s1} ： S_1 の計数時間（分）

t_b ： Bの計数時間（分）

W ： 供試料（ℓ）

E ： 計数効率（%）

計数効率は次式によって算出する。

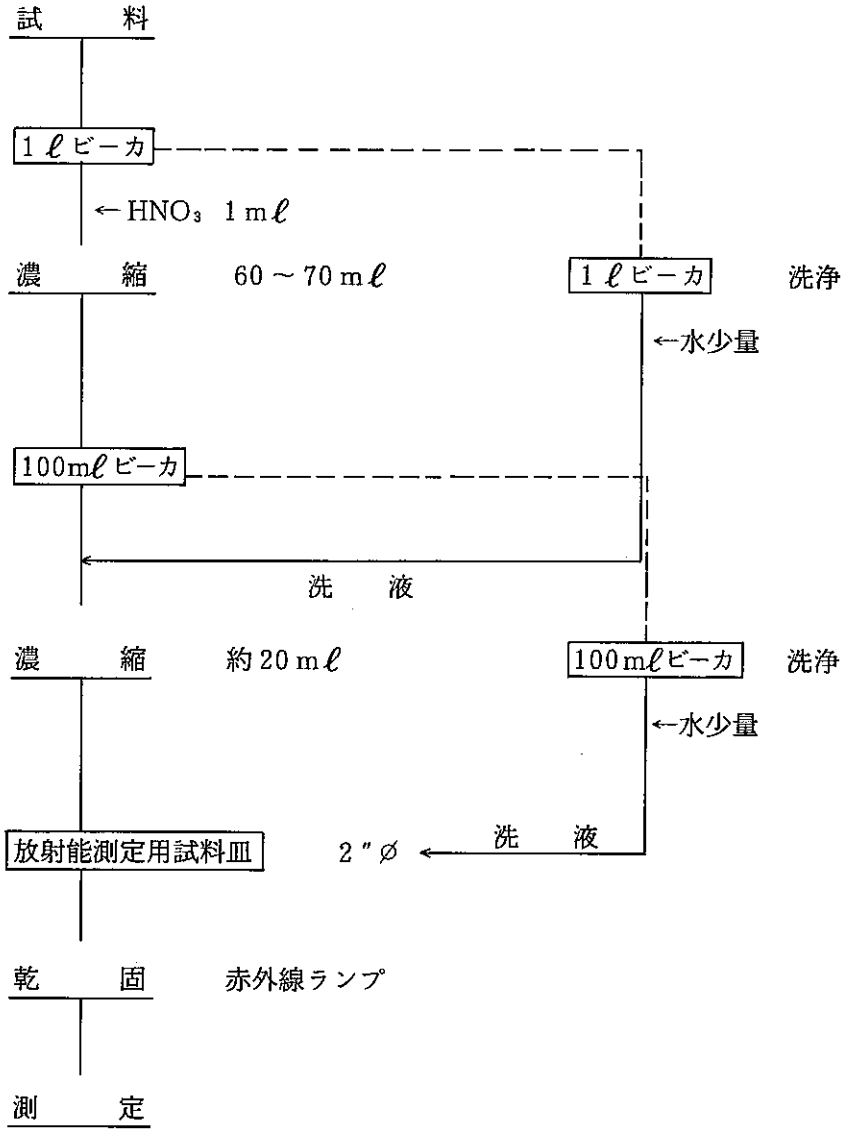
$$E = \frac{\left(\frac{S_2}{t_{s2}} - \frac{B}{t_b}\right)}{K} \times 100$$

K ： 比較試料（KCℓ）の壊変率（dpm）（＝0.9×（KCℓの mg 数）

S_2 ： 比較試料のカウント数

t_{s2} ： S_2 の計数時間（分）

7. 工程図


試　料
1ℓビーカ
←HNO₃ 1mℓ
濃　縮
60～70mℓ
1ℓビーカ
洗浄
←水少量
100mℓビーカ
洗　液
濃　縮
約20mℓ
100mℓビーカ
洗浄
←水少量
放射能測定用試料皿
2″φ
洗　液
乾　固
赤外線ランプ
測　定

飲料水・湖沼水中の^{3}H分析法

本法は「雨水中の^{3}H分析法」(41・222・57・H3・01(1986))に準ずるものとする。

農作物の採取および前処理法

1. 要　旨

農作物とは，ホーレン草，白菜，キャベツなどの葉菜類と米等の穀類を言う。農作物の採取は，農家からの直接購入により行う。前処理は，葉菜については洗浄乾燥後灰化し，精米についてはそのまま灰化する。

2. 前処理に要する器具

1）天　秤：最大秤量30 kg，感量1 g程度の天秤および最大秤量5kg，感量0.1 g程度の天秤。
2）調理板
3）包　丁
4）乾燥器
5）電気炉：温度範囲，室温～800 ℃（プログラム温度調整器付）
6）磁製皿：直径30 cm
7）ミキサ
8）プラスチック製試料容器
9）脱水機

3. 購 入 量

葉菜類：1点につき15 kg
穀　類：1点につき20 kg

4. 安　全

1）包丁の取り扱いには十分注意すること。
2）電気炉の取り扱いには注意すること。
　a）周辺には可燃物を置かないこと。
　b）火傷を起こさぬ様に皮手袋を使用すること。
　c）扉の開閉は重量物であるので注意すること。
3）ミキサの取り扱いには十分注意すること。
4）試料採取場所への移動および試料の運搬等，車の運転には十分注意し，交通事故等のないようにすること。

5. 前処理作業手順

1）採取日時：採取場所，試料名等を所定の記録用紙に記録する。

2）洗　浄：葉菜類は流水で洗浄する。米は洗浄しない。

3）部分け：葉菜類については脱水機でよく水切りをしたのち，根部を除去する。

4）葉菜類は，ミキサでジュースにし，γ線測定用の3ℓマリネリに容器に入れ生重量を秤り，採取日時，採取場所，試料名を明記しγスペクトルメトリの測定依頼を行う（殻類は除く）。

5）γ線測定終了後，6）の磁製皿に移し灰化試料とする。

6）あらかじめ秤量しておいた磁製皿に試料を入れ0.1g単位まで秤量し，生重量を求めて所定の記録用紙に記入する。

7）乾　燥：乾燥器中で完全に乾燥するまで行う。110℃で3日以上行う。

8）乾重量の測定：重量0.1グラム単位まで秤量し記録する。

9）灰　化：乾燥試料は磁製皿に墨で番号をつけ電気炉中で灰化する。灰化はプログラム温度調整器により制御し，450℃まで徐々に上昇させ(48時間)，450℃で48時間行う。図−1参照。この条件で灰化が十分でない時は更に450℃で続行する。

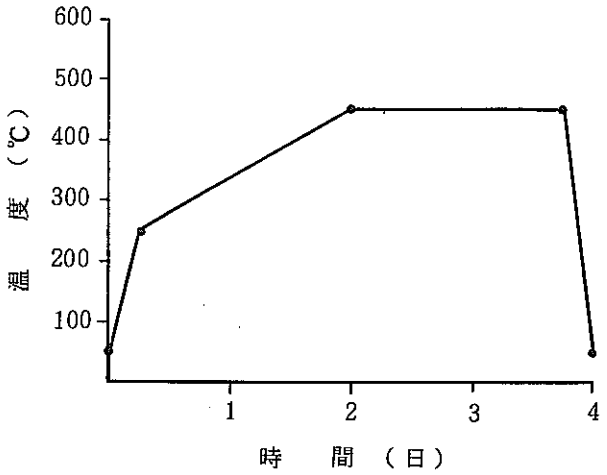
10）灰化された試料を，0.1グラム単位まで秤量し，灰分率（％）を求める。

$$\text{灰分率（\%）} = \frac{\text{灰化試料の重量（g）}}{\text{生重量（g）}} \times 100$$

11）灰は磁製皿からミキサに移し，粉砕混合したものを分析用試料とする。

12）ラベリング：あらかじめ定めた容器に分析用試料を入れ，試料番号，採取年月日，採取地点等を明記したラベルを容器の側面に貼付する。

13）試料の保存：保存試料は定められた保存棚に収納する。



図−1　昇温図

農作物中の全β放射能測定法

1. 要　旨

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

2. 適用範囲

本法は，農作物，牛乳，海産物中の全β分析に適用する。B.G 30 cpm，測定時間200分，計数効率30％の場合，B.G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は3 pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試　薬

1）エチルアルコール　C_2H_5OH

2）塩化カリウム　$KC\ell$

装　置

1）GM計数装置（端窓型）

2）天秤：感量0.1 mg

3）赤外線ランプ

4）ステンレス製試料皿（2″ φ）

4. 分析操作

操　　作	備　　考
1）灰試料500 mgを放射能測定用試料皿に天秤で正確に秤りとる。 2）エチルアルコールを加えて懸濁し，灰試料を測定皿に均一にならす。 3）赤外線ランプ下で乾燥する。 4）放冷後，GM計数装置（50 mmφ）で200分間計測する。 5）試料と同一重量（500 mg）の塩化カリウムを試料皿に秤りとり，エチルアルコールを加えて懸	4）あらかじめ，空の試料皿を用い自然計数を200分間計測する。

操　　作	備　　考
濁し均一にならして赤外線ランプ下で乾燥する。 6）放冷後，GM計数装置で10分間計測し，計数効率を求める。	

5. 計　算

$$C=\left(\frac{S_1}{t_{s1}}-\frac{B}{t_b}\right)\times\frac{100}{E}\times\frac{1000}{W}\times\frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C=\sqrt{\frac{S_1}{t_{s1}^2}+\frac{B}{t_b^2}}\times\frac{100}{E}\times\frac{1000}{W}\times\frac{1}{2.22}$$

ここで

C ： 全β放射能濃度（pCi／kg 乾）

σC ： Cの標準偏差（1σ）

S_1 ： 試料のカウント数

B ： バックグラウンドのカウント数

t_{s1} ： S_1の計数時間（分）

t_b ： Bの計数時間（分）

W ： 供試料（g）

E ： 計数効率（%）

計数効率は次式によって算出する。

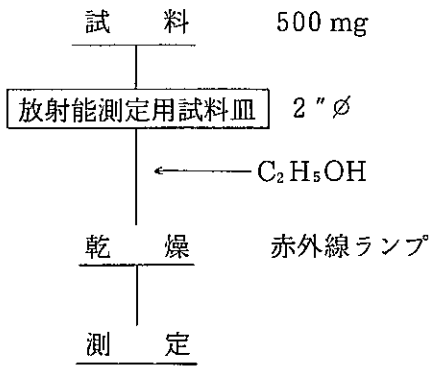
$$E=\frac{\left(\frac{S_2}{t_{s2}}-\frac{B}{t_b}\right)}{K}\times 100$$

K ： 比較試料（KCℓ）の壊変率（dpm）（＝0.9×（KCℓのmg数））

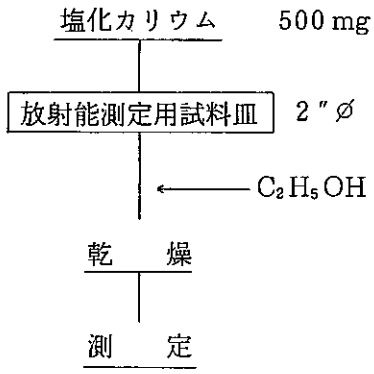
S_2 ： 比較試料のカウント数

t_{s2} ： S_2の計数時間（分）

6. 工程図



実試料工程図



比較試料工程図

農作物灰中の^{90}Sr分析法

本法は「海産生物灰の^{90}Sr分析法」(41・213・51・SR90・01(1986))に準ずるものとする。

農作物中の^{131}I分析法

本法は「Ge(Li)検出器によるγ線スペクトロメトリ」(40・501・55・GELI・01(1986))によるものとする。

農作物中の^{137}Cs分析法

本法は「Ge(Li)検出器を用いたγ線スペクトロメトリ」(40・501・55・GELI・01(1986))によるものとする。

農作物灰中の^{239,240}Pu分析法

1. 要　旨

灰試料を硝酸，過酸化水素水で湿式灰化後，硝酸で溶解し，陰イオン交換分離を行い，ステンレス板上に電着し，シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で定量する。

2. 適用範囲

本法は，農作物灰中のプルトニウムの分析に適用する。B.G 0.008 cpm，計数時間80,000秒，計数効率25％，分析回収率60％の場合，B.Gの標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は0.05 pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試　薬

1）^{236}Pu標準溶液：2 dpm／mℓ（正確に1 mℓを電着し，当該検出器で測定し壊変率を求めておく）。

2）硝酸　HNO_3　：硝酸，硝酸（3＋2）

3）塩酸　HCℓ　：塩酸（7＋3）

4）硫酸　H_2SO_4　：硫酸（1＋19）

5）過塩素酸　$HClO_4$（60％）

6）アンモニア水　NH_4OH：アンモニア水（1＋1）

7）過酸化水素水　H_2O_2（30％）

8）オクチルアルコール　$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$

9）チモールブル指示薬：チモールブル100 mgをアルコール100 mℓに溶解する。

10）溶離液　ヨウ化水素酸−塩酸混合溶液（HI：0.1 M，HCl：8 M）：ヨウ化水素酸（57％）13.6 mℓと塩酸708 mℓを混合し水で正確に1 ℓとする。

11）水酸化ナトリウム溶液　NaOH：水酸化ナトリウム溶液（120 g／ℓ）

12）陰イオン交換樹脂：Dowex 1×8（100～200 mesh）を次のようにコンディショング（Conditioning）する。

① 樹脂500 mℓを3 ℓビーカに入れ，2 ℓの水を加えよく撹拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

② 水酸化ナトリウム溶液（120 g NaOH／ℓ）を1 ℓ加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

③ 1 ℓの水を加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

④ 塩酸（１＋１）２ℓを加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

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10 mℓを図１のカラムにつめ，水10 CV，硝酸（３＋２）10 CVを流す。

器　具

1）イオン交換用カラム：図１

2）電着セル：図２

3）電着板：厚さ１mm，直径24.5 mmのステンレス板（SUS−316）

4）電着装置

5）シリコン半導体検出器（有効面積450 mm^2）

6）α線自動解析装置

7）電熱器

4. 安　全

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

2）蒸発乾固中は不測の事態に備え，フードの扉を所定の高さに調節する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1）試料（灰）20gを正確に磁製るつぼに取る。 ^{236}Pu標準溶液を正確に0.5 mℓ加える。 2）電気炉で550℃，４時間以上灰化する。 3）試料を１ℓコニカルビーカに移し，水で湿らしたのち硝酸50 mℓを加え，時計皿で蓋をして蒸発乾固する。 4）硝酸20 mℓ，過酸化水素水10 mℓを加え時計皿で蓋をして蒸発乾固する。 5）硝酸（３＋２）200 mℓ，過酸化水素水１mℓを加え，時計皿で蓋をして30分間煮沸する。 6）冷却後，メンブランフィルタ（3.0 μm，47 mmφ）でろ過し300 mℓビーカに受ける。	3）泡が多量に出る場合はオクチルアルコールを滴下する。 4）過酸化水素水は，急激に反応しないことを確認しながら徐々に加える。残渣が白くなるまでこの操作を繰り返す。

操　　作	備　　考
硝酸（３＋２）で洗浄し，残渣は捨てる。	
7）この溶液をあらかじめ調整してあるイオン交換カラムに流速1 mℓ／min 以下で通す。 硝酸（３＋２）10 mℓずつ10回，塩酸（７＋３）10 mℓずつ10回順次カラムを洗浄する。	
8）溶離液40 mℓを通しプルトニウムを溶離する。溶出液は50 mℓビーカに受け蒸発乾固する。過塩素酸1 mℓを加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	8）過塩素酸は可燃物と接触すると発火の危険があるので取扱いに注意すること。
9）硫酸（１＋19）10 mℓを加え加熱溶解する。 冷却後，チモールブル指示薬を1滴，滴下する。	
10）チモールブルのピンク色が黄色に変色するまでよく撹拌しながらアンモニア水（１＋１）を滴下する。	
11）よく撹拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸（１＋19）を滴下する。ピンク色を呈したのちさらに3滴過剰に滴下する。	11）この操作で溶液のpHが約2となる。
12）電着板をセットした電着用セルに試料液を移す。ビーカを水で洗い，洗液も加える。	12）電着セルを図2に示す。
13）白金電極の先が電着液につかるようにし，電着装置にセットする。DC1Aで2時間以上通電する。	
14）2滴のアンモニア水（１＋１）を滴下し，さらに1分間通電する。	
15）装置からセルを外し，電解液を捨てる。セルの内側をよく水洗したのち，電着板を取り出す。	
16）電着板を水でよく洗い乾燥後，電熱器上で5分間電着板を加熱する。	
17）電着試料は，シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	17）測定・解析は，α線自動解析装置取扱いマニュアルに従う。

6. 計　算

$$C = \frac{\dfrac{S_1}{t_s} - \dfrac{B_1}{t_b}}{\dfrac{S_2}{t_s} - \dfrac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22} \cdot \frac{1}{W} \cdot \frac{A}{100}$$

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

$$R = \frac{\dfrac{S_2}{t_s} - \dfrac{B_2}{t_b}}{\dfrac{E}{100} \cdot K} \cdot 100$$

ここで

C ： Pu－239, 240 放射能濃度（pCi／kg・生）

σC ： Pu－239, 240 放射能濃度の誤差（1σ）

K ： スパイクした Pu－236 量（dpm）

σk ： スパイクした Pu－236 量の誤差

t_s ： 試料測定時間（分）

t_b ： B.G 測定時間（分）

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

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

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

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

R ： 回収率（％）

E ： 計数効率（％）

W ： 供試量（kg・灰）

A ： 灰分率（％）

7. 文　献

(1) 井上義和，阪上正信：Journal of Radiation Research 11－2,98～106（1970）

(2) Norton Y Chu：Anal. Chem.，43(3), 449（1971）

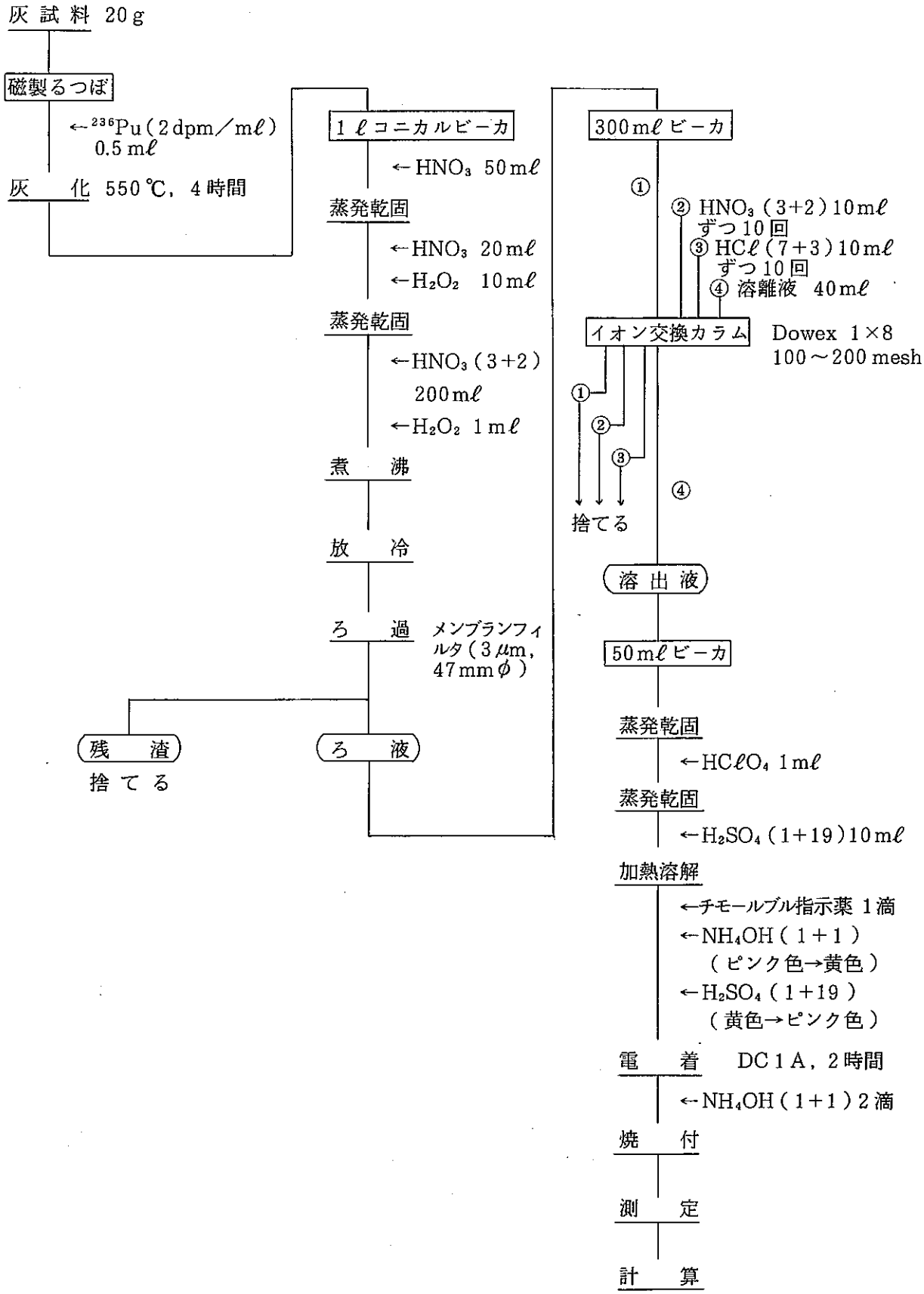
(3) 長沢，圷：原燃公社東海事業所資料，No.9 極微量プルトニウムの分析法の研究（昭和42年6月5日）

(4) 阪上正信，今井利夫：第15回日本放射線影響学会（1972，1A－21）

(5) B. Sansoni et al.：Z. Anal. Chem.（1968）

(6) 大峰守，野村保，木下睦，村野撤：第9回日本保健物理協議会（1974，P. 27）

8. 工程図


灰試料 20g
磁製るつぼ
←236Pu(2dpm/mℓ) 0.5mℓ
灰化 550℃, 4時間
1ℓコニカルビーカ
←HNO3 50mℓ
蒸発乾固
←HNO3 20mℓ
←H2O2 10mℓ
蒸発乾固
←HNO3(3+2) 200mℓ
←H2O2 1mℓ
煮沸
放冷
ろ過
メンブランフィルタ(3μm, 47mmφ)
残渣
捨てる
ろ液
300mℓビーカ
①
② HNO3(3+2)10mℓ ずつ10回
③ HCℓ(7+3)10mℓ ずつ10回
④ 溶離液 40mℓ
イオン交換カラム
Dowex 1×8 100～200 mesh
①
②
③
④
捨てる
溶出液
50mℓビーカ
蒸発乾固
←HCℓO4 1mℓ
蒸発乾固
←H2SO4(1+19)10mℓ
加熱溶解
←チモールブルー指示薬 1滴
←NH4OH(1+1) (ピンク色→黄色)
←H2SO4(1+19) (黄色→ピンク色)
電着 DC1A, 2時間
←NH4OH(1+1)2滴
焼付
測定
計算

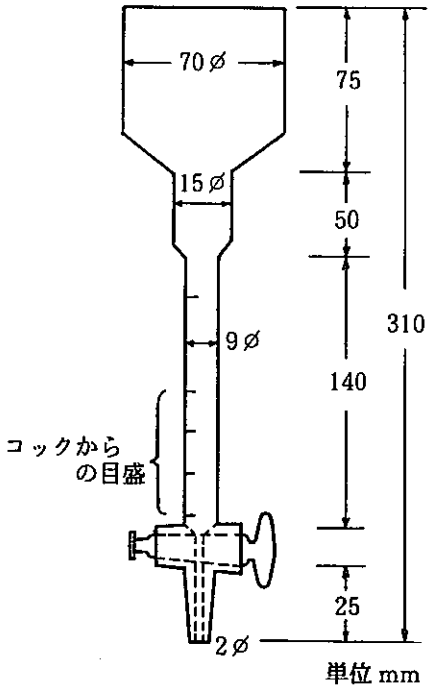


図1　イオン交換カラム

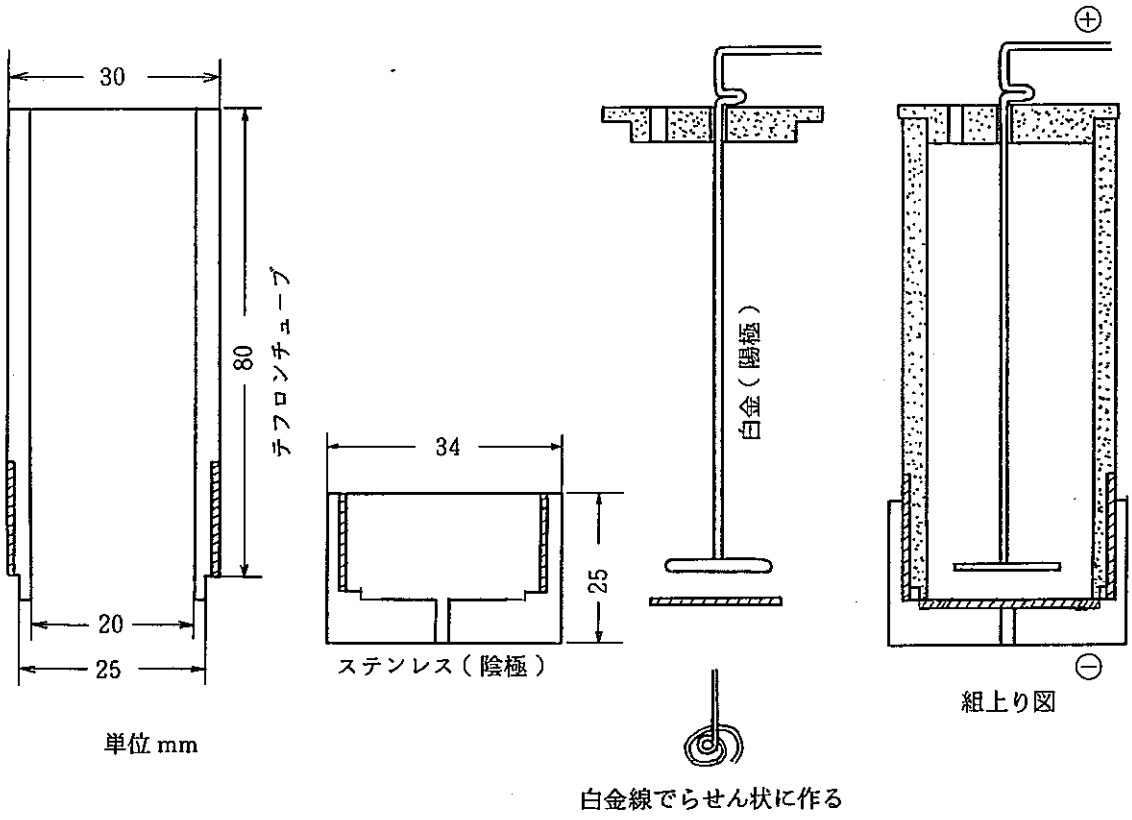


図2　電　着　セ　ル

農作物灰中の^{241}Am分析法

1. 要　旨

灰試料を硝酸，過酸化水素水で湿式灰化し，硝酸系陰イオン交換を行い，シュウ酸カルシウムと共沈させ，沈殿を灰化する。塩酸に溶解後塩酸系陰イオン交換を行い，さらに硝酸系の陰イオン交換を行う。最後に鉱酸ーメタノール系の陰イオン交換により，アメリシウムを希土類元素と分離し，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線自動解析装置で定量する。

2. 適用範囲

本法は，農作物灰中の^{241}Amの分析に適用する。B.G 0.008 cpm，計数時間 200000 秒，計数効率 25 %，分析回収率 60 %の場合，B.G計数の標準偏差の 3 倍を検出限界とすると検出限界値は 0.03 pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試　薬

1) ^{244}Cm 標準溶液：1 dpm／mℓ（正確に 1 mℓ電着し，当該検出器で測定し壊変率を求めておく）。
2) 硝酸　HNO_3　：　硝酸，硝酸（3＋2）
3) 塩酸　HCℓ　：　塩酸（6＋1），塩酸（1＋1）
4) 硫酸　H_2SO_4　：　硫酸（1＋19）
5) 過塩素酸　$HClO_4$（60 %）
6) アンモニア水　NH_4OH：アンモニア水，アンモニア水（1+1），アンモニア水（1+100）
7) 過酸化水素水　H_2O_2（30 %）
8) 水酸化ナトリウム溶液　NaOH：水酸化ナトリウム溶液（120 g／ℓ）
9) チモールブル指示薬：チモールブル指示薬 100 mg をアルコール 100 mℓに溶解する。
10) 塩化アンモニウム　NH_4Cl
11) シュウ酸（無水）$H_2C_2O_4$
12) シュウ酸アンモニウム $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$
13) Fe担体溶液（20 mg Fe／mℓ）：塩化第二鉄（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）97.6 g を塩酸 50 mℓに溶解して水で 1 ℓにする。
14) Ca担体溶液（100 mg Ca／mℓ）：特級硝酸カルシウム（$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$）294.6 g を水で溶解して 500 mℓとする。
15) チオシアン酸アンモニウム　NH_4SCN（金属製スプーンを使用しないこと）。

16）メタノール（特級） CH_3OH

17）鉱酸−メタノール混合溶液

次の3種類の混合溶液を作り，褐色瓶に密栓して保存する。

(1) 1 MHNO_3 − 93 % CH_3OH

1 ℓのメスフラスコにメタノール100 mℓを入れ，次に硝酸75 mℓを加え撹拌する。メタノールを標線まで加えよく撹拌する。

(2) 0.1 MHCℓ − 0.5 MNH_4SCN − 80 % CH_3OH

チオシアン酸アンモニウム40 gをプラスチック製のスプーンで200 mℓのビーカに秤り取る。メタノール800 mℓを秤り，先のビーカに100 mℓずつ加えて，チオシアン酸アンモニウムを溶解し，1 ℓのメスフラスコへ入れる。塩酸8.6 mℓを加え水で標線に合わせる。

(3) 1.5 MHCℓ − 86 % CH_3OH（アメリシウム溶離液）

メタノール860 mℓを秤り，そのうちの100 mℓを1 ℓのメスフラスコに入れ，塩酸130 mℓを加える。次に残りのメタノールを入れ，水で1 ℓとする。

18）陰イオン交換樹脂

(1) Dowex 1×8（100〜200 mesh）……硝酸系，塩酸系イオン交換用

次のようにコンディショニングする。

① 樹脂500 mℓを3 ℓのビーカに入れ，2 ℓの水を加えて，よく撹拌する。
静置し，樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

② 水酸化ナトリウム溶液（120 g NaOH／ℓ）を1 ℓ加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

③ 1 ℓの水を加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

④ 塩酸（1＋1）2 ℓを加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

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 使用直前に図1のカラムにつめ水10 C.Vを流す。硝酸系イオン交換の場合は硝酸（3＋2）10 C.Vを，塩酸系イオン交換の場合は，塩酸（6＋1）5 C.V流す。

(2) Dowex 1×4（100〜200 mesh）……鉱酸−メタノール系イオン交換用

次のようにコンディショニングする。

① 樹脂500 mℓを3 ℓのビーカに入れ，2 ℓの水を加えてよく撹拌する。
静置し，樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。
この操作を3回繰り返す。

② 1 M硝酸1 mℓを加えよく撹拌し，静置後上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

③ 1M硝酸－93％メタノール混液を1ℓ加えよく撹拌し，静置後上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

④ 使用直前に図2のカラムにつめ樹脂の上部を1M硝酸－93％メタノール5mℓで満たし，時計皿でカラムに蓋をする。

器 具

1）イオン交換用カラム：図1，図2

2）マイクロチューブポンプ：流速0.2～2.0mℓ／min

チューブ：内径1.5mm 外径3.2mm

3）電着セル：図3

4）電着板：厚さ1mm，直径24.5mmのステンレス板（SUS－316）

5）電着装置

6）シリコン半導体検出器（有効面積450 mm^2）

7）α線自動解析装置

8）電熱器

4. 安 全

1）硝酸，塩酸，硫酸，過塩素酸，過酸化水素水あるいはアンモニア水，水酸化ナトリウム溶液の皮ふ，眼への飛散または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

2）メタノールは引火性が高いので使用場所周辺の火気に注意する。

3）メタノール－鉱酸系のイオン交換の際，溶離液中にチオシアン酸イオン（SCN^-）が残留していると加熱中に突沸する恐れがあるので1M硝酸－93％メタノールで充分洗浄した後，溶離する。

4）チオシアン酸イオン（SCN^-）を含む廃液等に硝酸などの酸化剤を加えて加熱すると，分解反応が急激に進行し，爆発する恐れがあるのでこの操作をしてはならない。イオン交換の廃液は水で充分希釈して廃棄すること。

5）蒸発乾固中は不測の事態に備え，フードの扉を所定の高さに調節する。

5. 分析操作

操 作	備 考
1）試料（灰）20gを正確に磁製るつぼに取り ^{244}Cm 標準溶液を正確に0.5mℓ加える。 2）電気炉で550℃，4時間以上灰化する。 3）灰試料を1ℓコニカルビーカに移し，水で湿し	

操　　作	備　　考
たのち硝酸30 mℓを加え，時計皿で蓋をして蒸発乾固する。	
4）硝酸20 mℓ，過酸化水素水10 mℓを加え，時計皿で蓋をして蒸発乾固する。	4）過酸化水素水は，急激に反応しないことを確認しながら徐々に加える。残渣が白くなるまでこの操作を繰り返す。
5）硝酸（3＋2）200 mℓ，過酸化水素水1 mℓを加え，加熱溶解する。	5）沸騰するまで加熱する。
6）放冷後メンブランフィルタ（3.0 μm, 47 mmφ）でろ過し，300 mℓビーカに受ける。	
7）この溶液をあらかじめ調整してあるイオン交換カラムに流速1 mℓ／min以下で通し，硝酸（3＋2）10 mℓずつ10回カラムを洗浄する。	7）この流出液がアメリシウムの分析試料となる。試料中のPu, Thなどが除去される。
8）流出液は1 ℓビーカに受け，150 mℓ程度まで加熱濃縮する。	
9）水500 mℓを加え撹拌しながら，Ca担体溶液5 mℓ，シュウ酸10 g，シュウ酸アンモニウム10 gを加える。	9）試料中にCaが多量に含まれている時はCaの添加を省いてもよい。
10）アンモニア水を加えpH 1.8に調整する。	
11）シュウ酸カルシゥムの白色沈殿が沈降するまで加温熟成する。	
12）メンブランフィルタ（8 μm，47 mmφ）でろ過し，0.1％シュウ酸アンモニウム溶液でビーカおよび沈殿を洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	
13）沈殿をろ紙とともに磁製るつぼに移す。砂浴上で充分乾燥させてから電気炉に入れ550℃で2時間灰化する。	
14）灰化した試料を300 mℓビーカに移し，少量の水で湿らせた後塩酸30 mℓを加えて溶解する。	14）残渣が多く溶けにくい時は，さらに塩酸を追加する。
15）水150 mℓ，Fe担体溶液1 mℓ，塩化アンモニウム10 gを加えアンモニア水で中和し水酸化物沈殿を生成させる。	
16）加温熟成後ろ紙（5A，15 cmφ）でろ過し，沈殿およびビーカを温アンモニア水（1＋100）で洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	
17）沈殿を塩酸（7＋3）20 mℓで溶かし，200mℓ	17）ろ紙上に黄色の斑点が残らないようにする。

操　　作	備　　考
ビーカに受ける。温水でろ紙を洗浄する。	
18）砂浴上で蒸発乾固したのち，塩酸（6＋1）20 mℓを加え溶解する。	
19）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1 mℓ／min以下で通す。	19）この操作で試料中の極微量のPu, U, Bi, Poなどを除去する。流出液がアメリシウム分析試料となる。
20）塩酸（6＋1）10 mℓずつ5回カラムを洗浄する。流出液を100 mℓビーカに受け蒸発乾固する。	
21）硝酸（3＋2）20mℓ，過酸化水素水2～3滴を加え，時計皿で蓋をして加熱容解する。	
22）放冷後，この溶液をあらかじめ調整したイオン交換カラムに流速1 mℓ／min以下で通す。	22）試料中のThを完全に除去するためこの操作を行う。流出液がアメリシウム分析試料となる。
23）硝酸（3＋2）10 mℓずつ3回カラムを洗浄し流出液を100 mℓビーカに受け蒸発乾固する。	
24）硝酸5 mℓ，過酸化水素水0.5 mℓを加え蒸発乾固する。	24）蒸発乾固中に白色沈殿（主にTi）が生成した場合は，メンブランフィルタ（0.45 μm，47 mmφ）でろ過する。
25）硝酸1 mℓ，過酸化水素水2～3滴を加え，加温溶解する。	25）ビーカを時々振りながら溶解する。
26）放冷後，メタノール12.6 mℓを加え，よく撹拌する。	26）メタノールの揮散に注意し，手早く行う。
27）図2のカラムに樹脂（Dowex 1×4）5mℓをつめ1M硝酸－93％メタノール混液10 mℓを通し，樹脂上1 cmの液面の高さでカラムのコックを閉じる。	27）カラムは時計皿で蓋をしておく。
28）マイクロチューブにチューブをセットし，一端（吸入側）をカラムと接続する。	
29）26）の溶液をイオン交換カラムに移し，カラムのコックを開けポンプの流速を0.3 mℓ／min以下にセットしてPOWERスイッチをONにする。	
30）1M硝酸－93％メタノール混液を10 mℓずつ2回，0.1M塩酸－0.5Mチオシアン酸アンモニウム－80％メタノール混液を10 mℓずつ6回，1M硝酸－93％メタノール混液を10 mℓずつ3	30）液が切れると気泡が入り，以後の洗浄が不可能となるので，常に樹脂上に液があるようにする。

操　　作	備　　考
回流し，カラムを洗浄する。流出液は捨てる。	
31）アメリシウム溶離液50 mℓを通し，アメリシウムを溶離する。溶出液は100 mℓビーカに受け，ホットプレート上，80℃で蒸発する。	31）アルコールを完全に揮発してから，次の操作を行う。
32）硝酸5 mℓ，過酸化水素水1 mℓを加え蒸発乾固する。この操作を繰り返す。	
33）放冷後，過塩素酸1 mℓを加え，白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	33）過塩素酸は可燃物と接触すると発火の危険があるので，取り扱いに注意する。
34）硫酸（1＋19）10 mℓを加え加熱溶解する。冷却後チモールブル指示薬を1滴，滴下する。	
35）チモールブルのピンク色が黄色に変色するまでよく撹拌しながらアンモニア水（1＋1）を滴下する。	
36）よく撹拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸（1＋19）を滴下する。ピンク色を呈したのちさらに3滴過剰に硫酸（1＋19）を滴下する。	36）この操作で溶液のpHが約2となる。
37）電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカを水で洗浄し，洗液も加える。	37）電着セルを図3に示す。
38）白金電極の先が電着液につかるようにし，電着装置をセットする。DC 1 Aで2時間以上通電する。	
39）2滴のアンモニア水（1＋1）を滴下し，さらに1分間通電する。	
40）装置からセルを外し，電解液を捨てる。セルの内側をよく洗浄したのち，電着板を取り出す。	
41）電着板を水でよく洗い乾燥後，電熱器上で5分間電着板を焼付ける。	
42）電着試料は，シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	42）測定・解析は，α線自動解析装置取扱いマニュアルに従う。

6. 計　算

$$C = \frac{\frac{S_1}{t_s} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t_s} - \frac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22} \cdot \frac{1}{W} \cdot \frac{A}{100}$$

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

$$R = \frac{\frac{S_2}{t_s} - \frac{B_2}{t_b}}{\frac{E}{100} \cdot K} \cdot 100$$

ここで

C ： Am－241 放射能濃度（pCi／kg・生）

σC ： Am－241 放射能濃度の誤差（1σ）

K ： スパイクした Cm－244 の量（dpm）

σk ： スパイクした Cm－244 量の誤差

t_s ： 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 Am－241 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 Am－241 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）

R ： 回 収 率（%）

E ： 計数効率（%）

W ： 供 試 量（kg・灰）

A ： 灰 分 率（%）

7. 文　献

1） E.Holm, R.Fukai：Talanta 23, 853－855（1976）

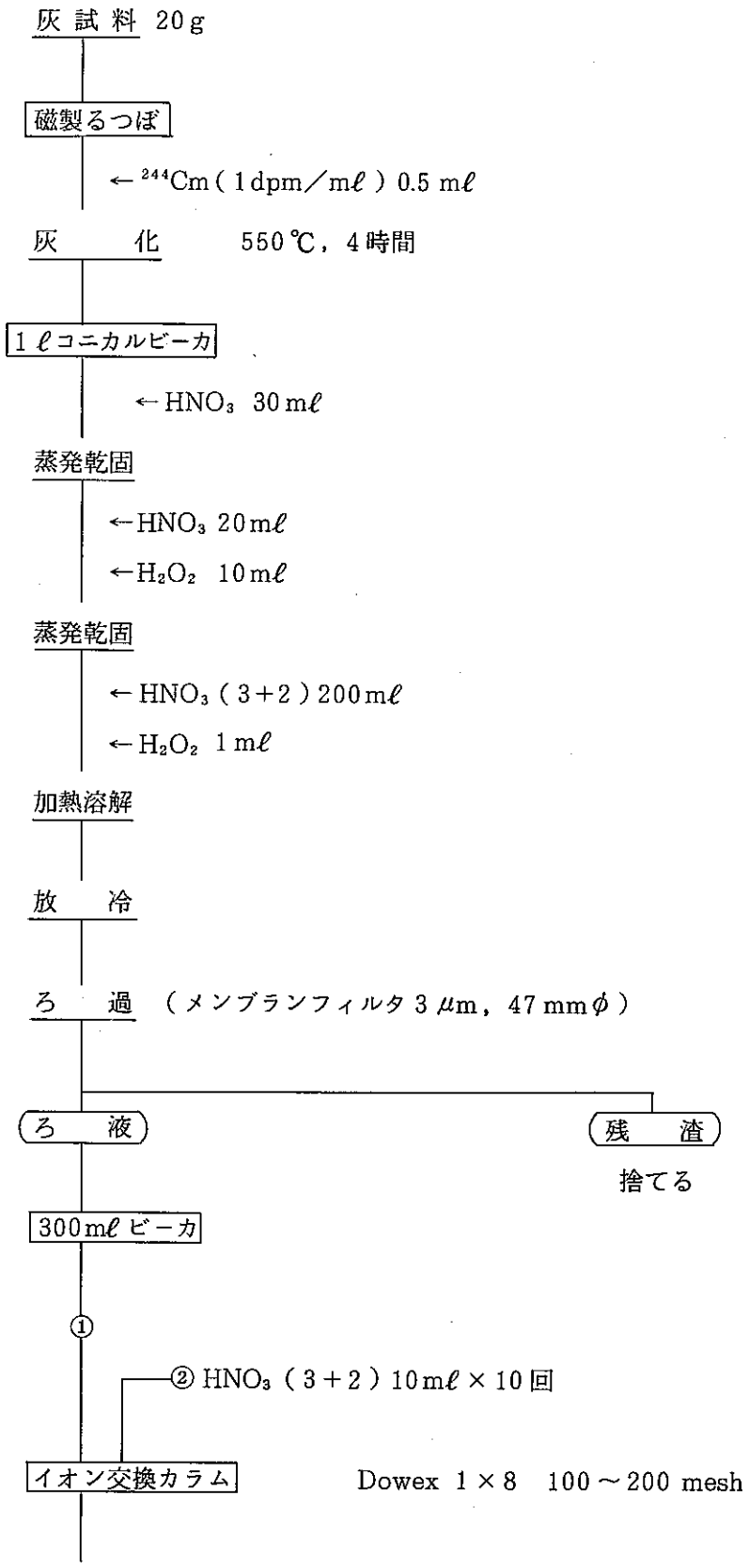
2） E.Holm, R.Fukai：Talanta 24, 659－664（1977）

3） 大和愛司：IAEA－MONACO 海洋研究所留学報告（1979年10月）

4） A.Yamato, M.Tnein ：第15回保健物理学会研究発表会要旨集（1980, A－12）

5） A.Yamato, et al. ：第23回日本放射線影響学会（1980 10p－D－4）

工 程 図


灰試料 20g
磁製るつぼ
← ^{244}Cm (1dpm／mℓ) 0.5 mℓ
灰　化　550℃，4時間
1ℓコニカルビーカ
← HNO_3 30mℓ
蒸発乾固
← HNO_3 20mℓ
← H_2O_2 10mℓ
蒸発乾固
← HNO_3 (3+2) 200mℓ
← H_2O_2 1mℓ
加熱溶解
放　冷
ろ　過 （メンブランフィルタ 3 μm，47 mmφ）
ろ　液
残　渣
捨てる
300mℓビーカ
①
② HNO_3 (3+2) 10mℓ × 10回
イオン交換カラム
Dowex 1×8 100～200 mesh

①+②

1ℓビーカ

加熱濃縮　150 mℓ程度まで濃縮

← 水 500 mℓ
← Ca 担体溶液 5 mℓ
← $H_2C_2O_4$ 10 g
← $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 10 g
← NH_4OH

pH 調整　pH 1.8

加温熟成

ろ　過　(メンブランフィルタ 8 μm, 47 mmφ)

← 0.1% $(NH_4)_2C_2O_4$ 溶液洗浄

沈　殿

ろ　液
捨てる

磁製るつぼ

灰　化　550℃, 2時間

300mℓビーカ

← HCℓ 30 mℓ

溶　解

← H_2O 150 mℓ
← Fe 担体溶液 1 mℓ
← $NH_4C\ell$ 10 g
← NH_4OH

中　和

加温熟成

ろ　過（5A，15 cm φ）

← NH_4OH（1＋100）洗浄

沈　殿

← HCℓ（7＋3）20 mℓ

← 温水で洗浄

ろ　液

捨てる

溶　解

200 mℓ ビーカ

蒸発乾固

← HCℓ（6＋1）20 mℓ

加温溶解

① ② HCℓ（6＋1）10 mℓ × 5 回

イオン交換カラム　Dowex 1 × 8　100 ～ 200 mesh

①＋②

100 mℓ ビーカ

蒸発乾固

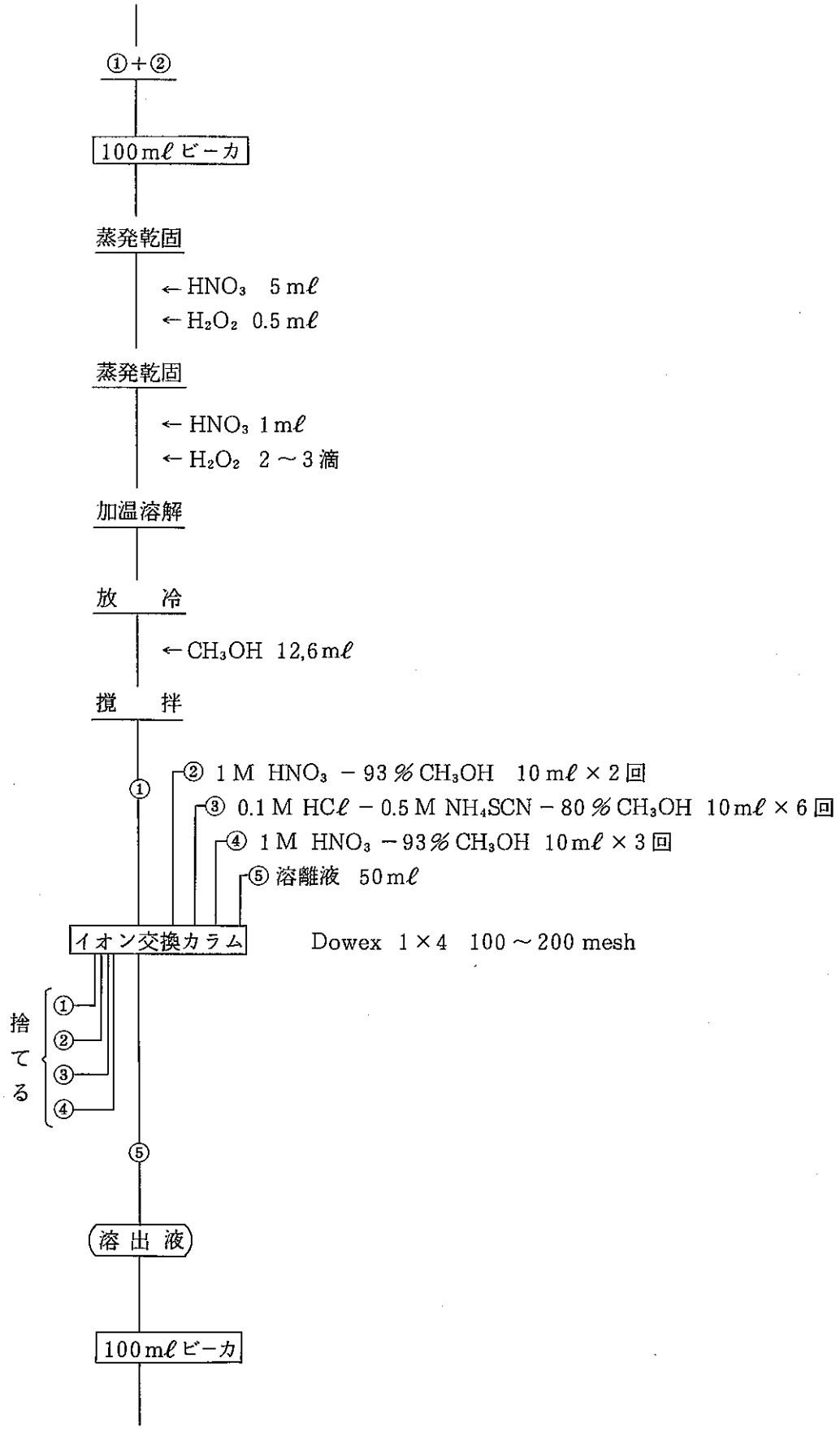
← HNO_3（3＋2）20 mℓ

← H_2O_2　2 ～ 3 滴

加温溶解

① ② HNO_3（3＋2）10 mℓ × 3 回

イオン交換カラム　Dowex 1 × 8　100 ～ 200 mesh


①+②
100mℓビーカ
蒸発乾固
← HNO_3 5mℓ
← H_2O_2 0.5mℓ
蒸発乾固
← HNO_3 1mℓ
← H_2O_2 2～3滴
加温溶解
放　冷
← CH_3OH 12,6mℓ
撹　拌
① 1M HNO_3 − 93% CH_3OH 10mℓ×2回
② 0.1M HCℓ − 0.5M NH_4SCN − 80% CH_3OH 10mℓ×6回
③ 1M HNO_3 − 93% CH_3OH 10mℓ×3回
④ 溶離液 50mℓ
イオン交換カラム
Dowex 1×4 100～200 mesh
捨てる
①
②
③
④
⑤
溶出液
100mℓビーカ

蒸発乾固

← HNO_3 5 mℓ
← H_2O_2 1 mℓ

蒸発乾固

← HNO_3 5 mℓ
← H_2O_2 1 mℓ

蒸発乾固

← $HCℓO_4$ 1 mℓ

蒸発乾固

← H_2SO_4 (1 + 19) 10 mℓ

加熱溶解

← チモールブル指示薬 1滴
← NH_4OH (1 + 1)
(ピンク色→黄色)
← H_2SO_4 (1 + 19)
(黄色→ピンク色)

電　着　DC 1 A, 2時間

← NH_4OH (1 + 1) 2滴

焼　付

測　定

計　算

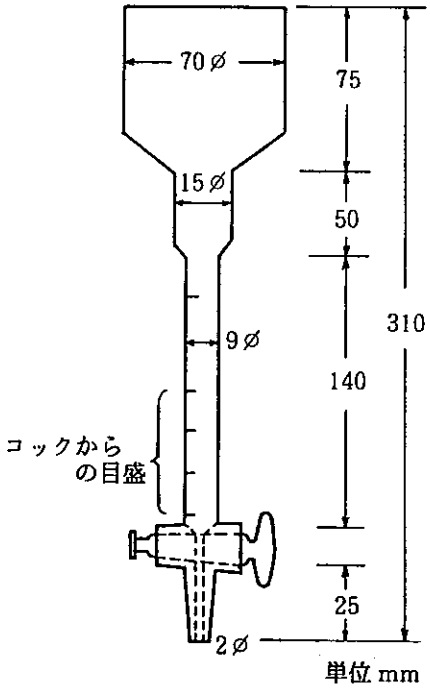


図1　イオン交換カラム

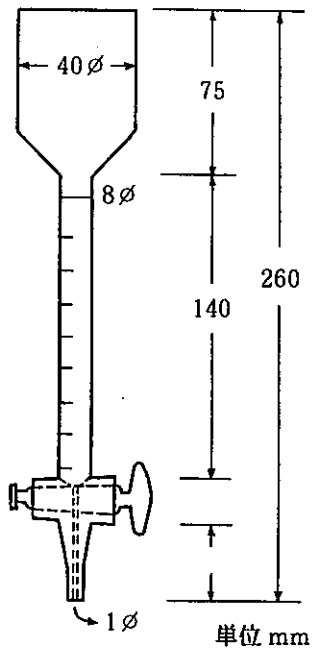


図2　イオン交換カラム

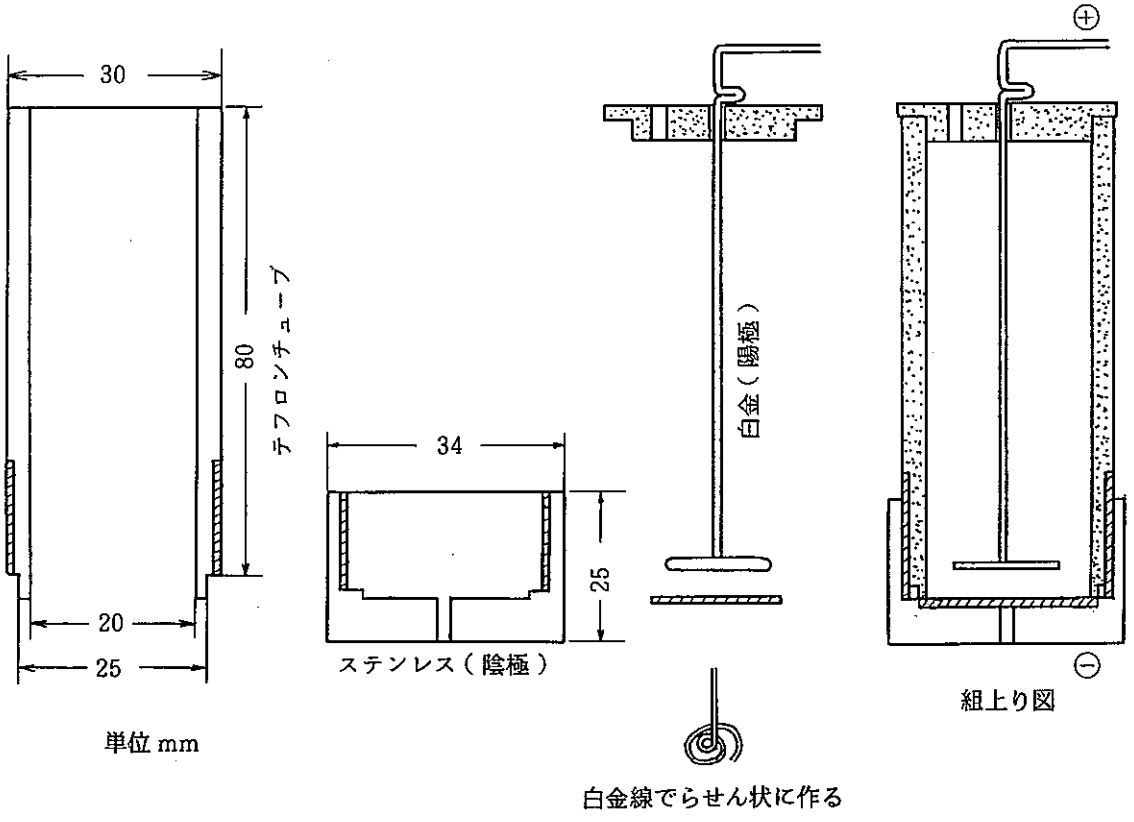


図3　電　着　セ　ル

牛乳の採取および前処理法

1. 要　旨

牛乳は畜産農家から直接購入する。牛乳は熱風乾燥器中で乾燥したのち電気炉で灰化する。

2. 採取および前処理に要する器具

1) ポリエチレン瓶：10 ℓ
2) 熱風乾燥器
3) 磁製皿：直径約 30 cm
4) 天　秤：最大秤量 5 kg，感量 0.1 g 程度
5) 電気炉：温度範囲，室温～800 ℃（プログラム温度調整器付）
6) ミキサ
7) プラスチック製試料容器
8) メスシリンダ：3 ℓ

3. 安　全

1) 電気炉の取り扱いには十分注意すること。
   a) 周辺には可燃物を置かないこと。
   b) 火傷を起こさぬ様に皮手袋を使用すること。
   c) 扉の開閉は重量物であるので注意すること。
2) 試料採取場所への移動および試料運搬等，車の運転には十分注意し，交通事故等のないようにすること。

4. 購 入 量

1 試料当り 10 ℓ

5. 採取場所

畜産農家より直接購入し，その搾乳日を確認する。

6. 前処理作業手順

1) 牛乳を購入する場合は，前日のうちに購入先に連絡をしておく。
2) 牛乳を購入したら，ポリエチレン瓶に，採取年月日，採取場所を明記するとともに所定の記録用紙に記録する。

3) 購入したその日のうちに，γ線スペクトロメトリ用マリネリ容器（3ℓ）に入れ，γ線スペクトロメトリの測定依頼を行う。（牛乳は腐敗し分離し易いので注意すること）

4) 残った牛乳をメスシリンダではかり磁製皿に入れる。磁製皿は前もって秤量し所定の記録用紙に記録しておく。

牛乳は容量（ℓ）を記録する。

5) 牛乳の入った磁製皿を熱風乾燥器に入れ十分に乾燥する。110℃で5日以上行う。

6) 牛乳が脂肪分だけになり黒くなったら乾重量を秤量し記録する。

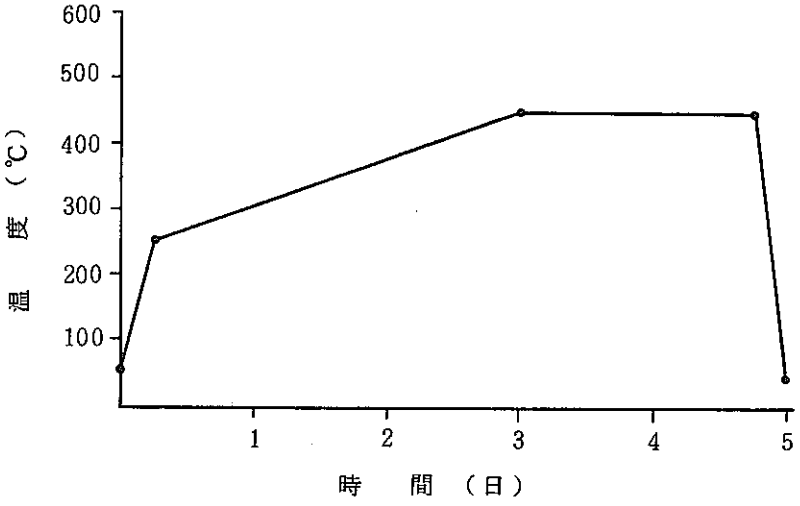
7) 乾燥試料は，磁製皿に墨で番号をつけ電気炉中で灰化する。灰化温度は，プログラム温度調整器により制御し，450℃まで徐々に上昇させ（72時間），以後，450℃を48時間保つ。図－1参照。この条件で灰化が十分でない時は，更に450℃で続行する。

$$\text{灰分率}(\%) = \frac{\text{灰化試料の重量}(g)}{\text{牛乳の容量}(\ell)} \times 100$$

8) 灰は磁製皿からミキサに移し，粉砕混合したものを分析用試料とする。

9) ラベリング：あらかじめ定めた容器に分析試料を入れ，試料番号，採取年月日，採取点等を明記したラベルを容器の側面に貼付する。

10) 試料の保存：保存試料は定められた保存棚に収納する。



図－1 昇温図

牛乳中の全β放射能測定法

本法は牛乳を「牛乳の採取および前処理法」(41・129・・・・01(1986))に従って灰試料としたものに適用され，「農作物中の全β放射能測定法」(41・228・58・BETA・01 (1986))に準ずるものとする。

牛乳中の^{90}Sr分析法

本法は「牛乳の採取および前処理法」(41・129・・・・01(1986))により灰化した試料について適用され,「海産生物灰中の^{90}Sr分析法」(41・213・51・SR90・01(1986))に準ずるものとする。

牛乳中の^{131}I分析法

本法は「Ge(Li)検出器によるγ線スペクトロメトリ」(40・501・55・GELI・01(1986))によるものとする。

表土の採取および前処理法

1. 要　旨

所定の大きさの金枠を埋め込んで採取する。

2. 採取に要する器具

1) 移植ごて

2) 金枠Ⅰ，150 mm(縦)×150 mm(横)×50 mm(高)，ステンレス製 2 mmt

3) 金枠Ⅱ，75 mm(縦)×75 mm(横)×50 mm(高)，ステンレス製 2 mmt

4) ビニール袋，約 30 cm×22 cm

3. 前処理に要する器具

1) 天秤：最大秤量 5 kg，感量 0.1 g

2) 磁製皿：直径約 20 cm

3) 土壌乾燥器

4) ふるい：目の開きが 2 mm のふるい

5) プラスチック製試料容器

4. 採 取 量

1 試料当り，1～2 kg を採取する。

5. 安　全

1) 試料のふるい分けの際は，粉塵を吸収しないようフード内で行う。

2) 試料採取場所への移動および試料運搬等，車の運転には十分注意し，交通事故等のないようにすること。

6. 採取場所

1) 未耕地土壌の場合は，周囲に障害物がなく常時土面が露出しており，浸食，崩壊，人為的撹乱および植生などの影響が少ない，平担な場所を選ぶ。

2) 農耕地の場合は，土地利用形態，作物の種類および栽培，施肥，灌漑などの諸条件を考慮して圃場を選び，その地域あるいは圃場を代表する性質を備えた土壌を採取することが望ましい。

7. 作業手順

1) 金枠Ⅰをうち込み，図1の要領で堀り起こしビニール袋に入れる。

2) よう素用試料には金枠Ⅱを使用し，1試料につき5点採取し混合する。

3) ビニール袋に日付け，採取場所を明記する。

4) 磁製皿に入れ，湿重量0.1グラム単位まで秤量し所定の記録用紙に記録する。磁製皿はあらかじめ秤量し記録しておく。

5) 土壌専用乾燥器で完全に乾燥する。乾燥は70℃で4日以上行う。

6) 乾重量の測定：0.1グラム単位まで秤量し記録する。

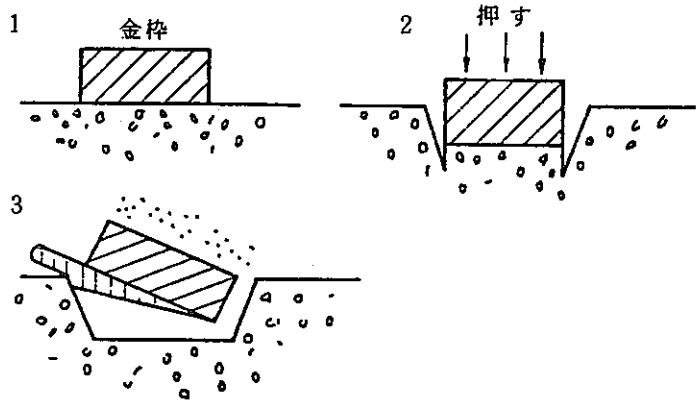


図1　金枠を使用して土壌を採取する方法

7) 試料を2mmのふるいでふるい分け，2mm以下を分析用試料とする。

8) ラベリング：あらかじめ定めた容器に分析用試料を入れ，試料番号，採取年月日，採取点等を明記したラベルを容器の側面に貼付する。

9) 試料の保存：保存試料は定められた保存棚に収納する。

表土中の全β放射能測定法

1. 要　旨

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

2. 適用範囲

本法は，土壌中の全β分析に適用する。B.G 30 cpm，測定時間 200 分，計数効率 30 %の場合，B.G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると，検出限界値は 2.5 pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試　薬

1）塩化カリウム　　$KC\ell$

2）エチルアルコール　C_2H_5OH

装　置

1）GM計数装置（端窓型）

2）天秤：感量 0.1 mg

3）赤外線ランプ

4）ステンレス製試料皿（2″ φ）

4. 分析操作

操　　作	備　　考
1）乾燥試料 5.0 g を放射能測定用試料皿に天秤で正確に秤りとる。 2）エチルアルコールを加えて懸濁し，土壌試料を測定皿に均一にならす。 3）赤外線ランプで乾燥する。 4）放冷後，GM計数装置（50 mmφ）で200分間計測する。 5）試料と同一重量（5.0 g）の塩化カリウムを試料皿に秤りとり，エチルアルコールを加えて懸濁し，均一にならし赤外線ランプ下で乾燥する。	4）あらかじめ，空の試料皿を用い，自然計数を 200 分間計測する。

操　　作	備　　考
6）放冷後，GM計数装置で，10分間計測し，計数効率を求める。	

5. 計　算

$$C=\left(\frac{S_1}{t_{s1}}-\frac{B}{t_b}\right)\times\frac{100}{E}\times\frac{1000}{W}\times\frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C=\sqrt{\frac{S_1}{t_{s1}^2}+\frac{B}{t_b^2}}\times\frac{100}{E}\times\frac{1000}{W}\times\frac{1}{2.22}$$

ここで

C ： 全β放射能濃度（pCi／kg・乾）

σC ： Cの標準偏差（1σ）

S_1 ： 試料のカウント数

B ： バックグラウンドのカウント数

t_{s1} ： S_1の計数時間

t_b ： Bの計数時間

W ： 供 試 量（g）

E ： 計数効率（%）

計数効率は次式によって算出する。

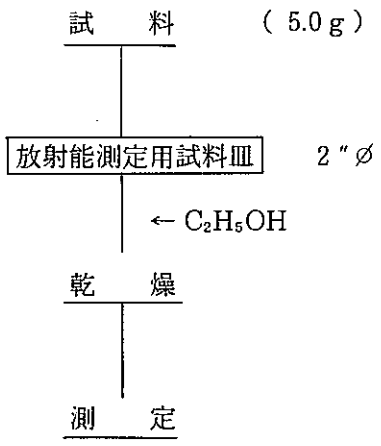
$$E=\frac{\left(\frac{S_2}{t_{s2}}-\frac{B}{t_b}\right)}{K}\times 100$$

K ： 比較試料（KCℓ）の壊変率（dpm）（＝0.9×（KCℓのmg数））

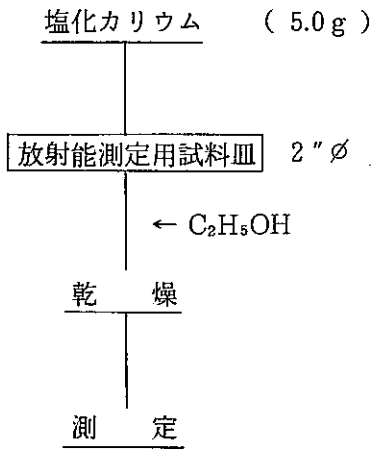
S_2 ： 比較試料のカウント数

t_{s2} ： S_2の計数時間（分）

6. 工 程 図



実試料工程図



比較試料工程図

表土中の^{90}Sr分析法

本法は「海底土，海岸砂および土壌中の^{90}Sr分析法」(41・212・51・SR90・01(1986))に準ずるものとする。

表土中の^{137}Cs分析法

本法は「Ge(Li)検出器を用いたγ線スペクトロメトリ」(40・501・55・GELI・01(1986))によるものとする。

表土中の^{239,240}Pu分析法

本法は「海底土，海岸砂および土壌中の^{239,240}Pu分析法」(41・212・54・Pu・01(1986))に準ずるものとする。

表土中の ^{241}Am分析法

本法は「海底土，海岸砂および土壌中の ^{241}Am 分析法」(41・212・54・ AM241・01 (1986))に準ずるものとする。

環境試料中 ^{129}Iおよび^{127}Iの放射化分析法

1. 要　旨

土壌，植物，水等の環境試料中に含まれる^{129}Iおよび^{127}I（安定よう素）を燃焼法により分離，濃縮した後，四塩化炭素を用いた溶媒抽出法でよう素を単離，原子炉で中性子照射を実施する。生成した^{130}Iおよび^{126}Iを照射後溶媒抽出で再度精製し，Ge半導体検出器を用いたγ線スペクトロメトリで測定する。

2. 適用範囲

本法は土壌，農作物，海産物等の固体試料中の^{129}I，^{127}Iの分析に適用する（また牛乳等の液体試料についても固体吸着剤により^{129}I，^{127}Iの吸着後適用できる）。^{129}Iの検出限界は試料の種類，供試量，回収率に依存する。土壌試料の場合供試量100 g乾，回収率50％，熱中性子フラックス8×10^{13} n／cm^2・sec，照射時間40分，放射化後生成する^{130}Iを測定するためのガンマスペクトロメトリの検出下限を6 pCiとした場合，バックグラウンドの3σ検出限界は約1×10^{-5} pCi／g・乾となる。

3. 試薬・器具

試　薬

1）活　性　炭：30メッシュ……高純度のもの（クロマト用or砂糖で作ったもの）
2）四塩化炭素 $CC\ell_4$
3）亜硫酸水 H_2SO_3：6％ H_2SO_3
4）亜硝酸ナトリウム溶液 $NaNO_2$：2.5 M $NaNO_2$
5）硝酸 HNO_3
6）水酸化ナトリウム NaOH：20％ NaOH水溶液
7）塩化パラジウム $PdC\ell_2$：10 mg Pd／ml $PdC\ell_2$／希$HC\ell$溶液
8）ヨウ素担体溶液：10 mg I／ml　NaI or KI水溶液
9）臭素担体溶液：10 mg I／ml　NaBr or KBr水溶液
10）硝酸銀溶液：20 mg／ml　$AgNO_3$水溶液
11）ヨウ化リチウム LiI：試薬特級
12）I－129標準溶液：RI標準溶液として日本アイソトープ協会より購入
（無担体に近いものを用いる）
13）I－125標準溶液：　〃
14）陰イオン交換樹脂（Dowex　1×8　$C\ell^-$型　50～100 mesh）

器　具

1）燃焼装置

2）単離装置

3）石英ガラス製燃焼管（外管，内管）および照射管

4）Ge半導体検出器

5）pure Ge－LEPS（低エネルギー用Ge半導体検出器）

6）中性子源（原子炉等ϕ：10^{13} n／s・cm^2 以上・JRR－2 or 4）

7）アンプルクラッシャ

8）液体窒素

9）Heガス（熱分解用キャリアガス）

10）サーベィメータ（IC，GM）

11）酸水素バーナ

12）その他分析器具一式

13）0.45 μm ミリポアフィルタ，GA－100 ガラスフィルタ

4. 安　全

燃焼法，アンプル封入時の注意は「放射化分析のため石英アンプル作製法（41・　・90・I・01（1986）」および「よう素分析用試料燃焼装置の操作方法（41・　・90・I・01（1986）」を参照すること。

それ以外については次の事項に特に注意すること。

1）四塩化炭素等を用いる溶媒抽出操作はドラフト内で実施し，また皮膚に付着しないようチオックス等の保護手袋を用い，吸入，皮膚付着を防止すること。

2）中性子照射後はγ線，β線量率が高いため，かならず線量測定を実施し，高い場合はトング，鉛入り手袋，エプロン等を用い被ばくを防止すること。

3）その他一般の化学分析操作に共通な薬品の取扱いによる吸入，皮膚への障害を防止すると共に，火気の取扱いによる火傷，火災を防止すること。

5. 分析操作

全体の分析フローを9.工程図に示す。全体を各操作各段階ごとに分けると次のようになる。

1）試料採取および前処理

2）燃焼・活性炭吸着

3）溶媒抽出精製

4）PdI_2 熱分解－アンプル作製

5) 中性子照射

6) 照射後の溶媒抽出精製

7) 測定・定量

5.1 試料採取および前処理

よう素は揮発しやすい元素であるため他の試料の前処理のように灰化することはできない。一般に採取した試料を70～80℃の低温で乾燥し，付着水分を除くことが主な目的である。

表1 試料採取および前処理法

種類	採取方法	前処理法
土壌	表土：金型で数点採取混合 畑土：数点採取混合，畑の種類に注意すること。	約70～80℃で1～4日間 低温乾燥後，2mmフルイがけする。
野菜	食用可能な時期に生で2kg～5kg以上採取する。 （安定よう素全量が100 μg以上）	70～80℃で徐々に乾燥し水分を除き粉砕器で粉状とする。
海藻	水洗や水に長時間浸すとよう素が溶け出すのでそのまま採取する。 乾燥重量で100g以上。	70℃以下で徐々に乾燥する。 乾燥後，粉砕器で粉状とする。
牛乳	牛乳は5ℓ以上採取する。 ポリビンに密封し冷蔵庫に保管する。	I－125トレーサおよび亜硫酸ナトリウム5％水溶液5mℓを添加し，イオン交換，樹脂スラリ20mℓずつ30～60分間2回のバッチ処理をし温洗後低温で十分に乾燥する。
空気	TEDA（Triethylenediamine）添着活性炭にダストサンプラで吸引捕集する。	低温乾燥後内管（径の小さなもの）に活性炭を充填し燃焼する。

5.2 燃焼活性炭吸着

「よう素分析用試料燃焼装置の操作法」（41・ ・90・I・01(1986)）に準じて実施する。

5.3 溶媒抽出精製

操作	備考
1) 5.2でよう素を吸着した活性炭0.5gを200mℓ程度のコニカルビーカに移し，20％水酸化ナトリウム溶液を加え超音波洗浄器を用いて4～5時	1) 超音波洗浄器内の水が蒸発してなくならないよう注意する。

操　　作	備　　考
間浸出する。	
2）浸出した水酸化ナトリウム溶液をガラスフィルタ（GA－100，125 mmφ）でろ過する。この時活性炭を蒸留水で十分に洗浄する。ろ液は液量に応じて200 mℓ or 300 mℓの分液ロートに入れる。分液ロートにはあらかじめ四塩化炭素 10 mℓを加えておく。	2）洗浄が不十分であると回収率が低下するので良く洗浄すること。 希硝酸で活性炭を洗うと良い。
3）濃硝酸を用いて水酸化ナトリウム溶液を中和し，さらにpHを2～3に調整する。	3）発熱するので徐々に硝酸を加える。
4） 2.5 M亜硝酸ナトリウム水溶液 10 mℓを滴下ロートを用いて徐々に加える。	4） $I^- \rightarrow I_2$ に酸化 水層がかっ色になり，亜硝酸ナトリウムを加えるとNOxガスが発生する。一度に加えるとよう素が揮発するので徐々に加える。
5） 2）の分液ロートを振とうさせ，先に加えた四塩化炭素に抽出する。	5）四塩化炭素層がピンク色になる。ガスの内圧が上がるため振とうの都度，ガス抜きをする。
6）別の200 mℓあるいは300 mℓ程度の分液ロートに6％亜硫酸水10 mℓと蒸留水50 mℓ程度加えておく。	6）分液ロートの容量は液量に応じて200 mℓあるいは300 mℓ程度のものを使用する。以下同様。
7） 5）でよう素を抽出した四塩化炭素を6）の分液ロートに移す。	
8）さらに四塩化炭素10 mℓ を加え振とう抽出を繰りかえす。	
9） 5）～8）を四塩化炭素が無色になるまで4～5回実施する。	
10） 6）の分液ロートを振とうし，よう素を水相に逆抽出する。	10） $I_2 \rightarrow I^-$
11）別の分液ロートに蒸留水だけ50～100 mℓ 入れ，10）の四塩化炭素を移す。	
12） 11）の分液ロートを振とうし，四塩化炭素に残っているよう素を再度水相に逆抽出する。 四塩化炭素は廃棄し，水相は10)の水相に合わせる。	
13）逆抽出した水相をガラスフィルタ（GA－100.	

操　　作	備　　考
125 mmφ）を用いてろ過し，ビーカにとる。	
14）サンドバス上で水相を煮沸し，亜硫酸ガスを飛ばす。pHが酸性から中性（約7）になるまで30～60分行なう。	14）よう素は沸とう状態でも揮発しない。
15）放冷後，塩化パラジウム溶液を2～3 mℓ加えヨウ化パラジウムの沈殿を生成する。	15）$Pd^{+} + 2I^{-} \rightarrow PdI_2 \downarrow$（黒色）
16）沈殿は一昼夜熟成する。	
17）ヨウ化パラジウム沈殿はガラスフィルタ（GA−100, 24 mmφ）を用いて吸引する。	17）吸引は急激に行なわず徐々に行なう。
18）沈殿はデシケータで一昼夜乾燥する。	

5.4　PdI_2 熱分解アンプル作製

「放射化分析のための石英アンプル作製」（41・　・90・I・01(1986)）に準じて実施する。

5.5　中性子照射

中性子フラックス：10^{13} n／cm^2・sec以上

照射時間：40分以上

以上の条件を満足できる原子炉等で比較標準（5.8比較標準作製法参照）と共に中性子照射する。

以上を満足できる照射条件として原研東海，JRR−2，JRR−4があるが，現状ではJRR−4　T−パイプが適している。

表2　照射条件

項　目	条　件
原子炉	JRR−4　T−パイプ
熱中性子束	8×10^{13} n／cm^2・sec
照射時間	40分間
照射カプセル	ポリエチレンカプセル
試料数	2試料／回

照射は図1のように試料2個と比較標準（standard comparator）をポリエチレンシートにシールし，ポリエチレンカプセルに入れ，原研に照射を依頼する。

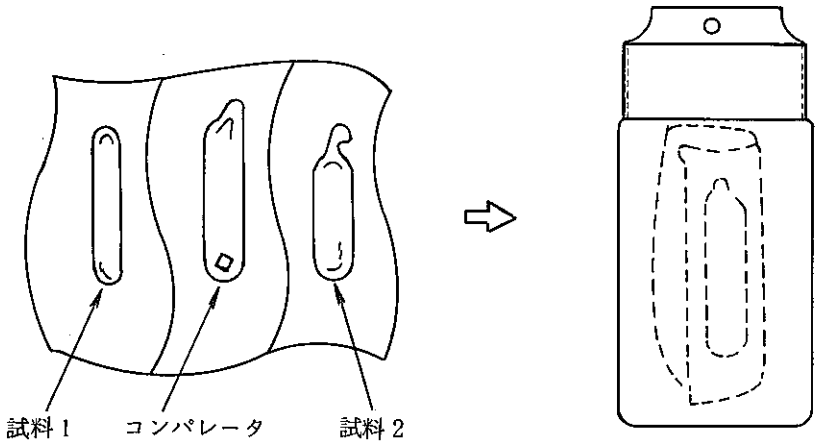


図1 照射用ポリエスチレンカプセル

5.6 照射後の溶媒抽出精製(管理区域内)

操　　作	備　　考
1) 照射後のカプセルを管理区域ドラフト内のしゃへい体内に移す。	1) 線量測定をし，高い場合は，減衰するまで待つか，鉛手袋，エプロン等を用いる。
2) トングを用い，カッターでポリエチレンカプセルを切り，アンプルをとり出す。	2) かならずトングを使用すること。
3) 希硝酸(1+50)，ついで蒸留水で アンプルを洗浄する。	3) 洗浄液はビーカに保管する。
4) アンプルクラッシャにあらかじめ四塩化炭素10 mℓ,6%亜硫酸水10mℓ,ヨウ素および 臭素担体溶液各々1mℓ(10mg/mℓ)を加えておく。	4) 図2にアンプルクラッシャを示す。 比較標準を処理する時は^{125}Iトレーサをこの時点で添加する。
5) アンプルを4)のアンプルクラッシャに入れる。	5) この時クラッシャ表面の線量が10mR/hを超える時は，鉛入り手袋，エプロンをする。
6) 木づちで静かにアンプルを割る。	6) 激しくたたくと液が飛散する。 完全に砕かれるまでたたく。
7) 撹拌棒でよう素を洗い出すように撹拌する。	
8) 四塩化炭素をしみ込ませたガラスフィルタを用いてろ過する。	8) 最初に四塩化炭素が完全にろ過されるように徐々に行なう。
9) 蒸留水で良く洗い出しろ過する。	9) 洗い出しは3回以上行なう。
10) ろ液を液量に応じて200mℓあるいは300mℓの分液ロートに移す。	

操　　作	備　　考
11）濃硝酸を数滴加え酸性にする。	11）入れ過ぎるとNOxが発生,加圧になる。また少な過ぎると第三相が生成する。
12）2.5M亜硝酸ナトリウム水溶液10mℓを滴下ロートを用いて徐々に加える。	12）照射前と同様の注意 5.3−4）備考参照
13）10）の分液ロートを振とうさせ，先に加えた四塩化炭素に抽出する。	13）第三相が生成するようであればHNO_3をさらに数滴加える。
14）別の分液ロートに6％亜硫酸水10mℓと蒸留水50mℓ程度加えておく。	14）分液ロートの容量は液量に応じて200mℓあるいは300mℓのものを使用する。以下同様。
15）13）でよう素を抽出した四塩化炭素を14)の分液ロートにとる。	
16）さらに四塩化炭素10mℓを加え振とう 抽出を繰りかえす。	
17）13）〜16）四塩化炭素が無色になるまで4回実施する。	17）抽出を終えた水層はフード内のビーカに保管し減衰を待った後，廃棄する。
18）14）の分液ロートを振とうし，よう素を水相に逆抽出する。	
19）別の分液ロートに蒸留水だけ50〜100mℓ 入れ18）の四塩化炭素を移す。	
20）19）の分液ロートを振とうし，四塩化炭素に残っているよう素を再度水相に逆抽出する。 四塩化炭素は廃棄し，水相は18)の水相に合わせる。	
21）逆抽出した水相をガラスフィルタ（GA−100，125mmφ)を用いてろ過し，液量の倍以上の容量のビーカにとる。	21）ビーカの容量は液量に応じて適切なものを使用する。
22）サンドバス上で水相を煮沸し，亜硫酸ガスを飛ばす。pHが酸性から中性（約7）になるまで30〜60分行なう。	22）よう素は沸とう状態でも揮発しない。
23）放冷後，濃硝酸1mℓを加え，酸性とした後，硝酸銀水溶液2〜3mℓ（20mg／mℓ）を加えヨウ化銀沈殿を生成させる。	23） (1) pH≒2〜3 (2) 黄白色の沈殿 (3) 急冷しヨウ化銀沈殿を細かくし，ろ紙上にマウントした時のジオメトリを均一にする。

操　　作	備　　考
	均一にマウントするように手早く吸引ろ過する。
24) ヨウ化銀沈殿をミリポアフィルタ(0.45 μm, 47 mm ∅)にろ過マウントする。	
25) ポリエチレンシートにシール後，プラスチック容器に入れ，Ge(Li)半導体検出器で測定する。	25) アクリル板によりろ紙を押え，ジオメトリが測定中変化しないようにする。 Ge(Li)半導体検出器取扱いマニュアル参照。

5.7　測定・定量

中性子照射に伴い生成する ^{130}I, ^{126}I を Ge(Li)半導体検出器を用いたγスペクトロメトリで定量する。

操　　作	備　　考
1) 5.6で作成したヨウ化銀沈殿をGe(Li)半導体検出器で10,000秒以上測定する。	1) 照射後はI－128が減衰していないためI－130，I－126のγ線ピークがかぶってしまうので注意する。 I－125を添加量と同量，ろ紙に均一に，同ジオメトリーで滴下して作製した標準線源を用いて回収率を計算する。 表3　核データ参照
2) 同一条件で比較標準を同様に測定する。	
3) 短半減期の妨害核種が減衰した後，ピュアGe(LEPS)検出器でI－125を定量し，試料および比較標準の回収率を求める。	
4) 試料，比較標準の両者についてI－130，I－126を照射終了時まで減衰補正した後，6の計算法に基づいてI－129，I－127を計算する。	

5.8　比較標準作製法

操　　作	備　　考
1) LiIを正確に計り取り，I量で2.0 mg／50 μℓ程度になるように調整する。 (溶液には3N水酸化リチウム水溶液および Na_2SO_3 を少量加え，わずかに還元性，アルカリ性にしておく。)	1) ヨウ化カリウムでも良い。但し，ヨウ化ナトリウムが ^{23}Na(n,γ)^{24}Na反応で ^{24}Naを生成，線量を上昇させるため用いない。 LiI＝分子量：133.845 LiI：2.109 g／100 mℓ

操　　作	備　　考
	＝1.0 mg I／50 μℓ
2) I－129 標準線源を 1 pCi／50 μℓ程度になるように正確に調整する。	2) I－129：2×10⁻⁵ μCi／mℓ
3) 1) および 2) を同量正確に混合する。 1.0 mg I－127 0.5 pCi I－129 ／50 μℓ	
4) 5 A ろ紙を細かく切って石英アンプルに詰める。	
5) マイクロシリンジを用い，3) で調整した標準溶液をろ紙に図 3 のようにしみ込ませる。	5) さらに蒸留水を50 μℓ程度加え回収率の低下防止をすると良い。
6) 液体窒素で冷やしながら，真空ポンプで減圧にし，酸水素バーナーで封じる。	

注意　LiI，I－129 標準溶液，I－125 標準溶液は使用前にかならず中性子照射し，I－129 のバックグラウンドを測定しておく。

6. 計　算

試料中の I－127，I－129 の濃度は次式により算出する。γスペクトロメトリの結果は全て照射終了時に補正して算出を行なう。

1) 照射時への減衰補正

$$A_0 = A_s \cdot e^{-\lambda_s T} \cdot \frac{t_m \lambda_s}{1 - e^{-\lambda_s \cdot t_m}}$$

A_0：照射終了時点における放射能

A_s：測定終了時における放射能測定値

λ_s：注目核種の壊変定数

T：照射終了時から測定開始時までの時間

t_m：測定時間（true time）

$t_m = t_\ell / (1 - F)$

t_ℓ：ライブタイム

F：デットタイム比

通常は $F \fallingdotseq 0$　$t_m \fallingdotseq t_\ell$

2) I－129，I－127 の定量

$$I = G_m \times \left(\frac{A}{\eta} \cdot \frac{\eta_m}{A_m} \right) \times \frac{1}{W} \ [\mathrm{pCi/g \ or \ \mu g/g}]$$

G_m ： モニタとして用いたI－129の量（pCi）またはI－127の量（μg）

A ： 試料の照射時のI－130またはI－126の放射能

A_m ： モニタの照射時のI－130またはI－126の放射能

η ： 試料の回収率

η_m ： モニタの回収率

W ： 試料の重量（g・dry）

3）標準偏差

測定における統計的偏差のみであるが，データの信頼性の目安として計算しておく。

計算は通常の統計計算による。

＜参考＞

$$(A \pm \sigma_A)/(B \pm \sigma_B) = (A/B) \pm (A/B)\sqrt{\left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_B}{B}\right)^2}$$

4）その他

回収率はI－125のγ線を標準線源と比較して求める。

$$\eta = \frac{A}{A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t_r}}$$

A_0 標準線源I－125放射能

A t_r日経過後のI－125の放射能

t_r A_0からA測定時までの経過日数

λ I－125崩壊定数

7. 参考文献

1）F.P. Brauer, J.K. Soldat, H.Tenny, R.S.Strebin：IAEA－SM－180／34，1（1973）

2）F.P. Brauer, H.Tenny：BNWL－SA－5287，（1975）

3）J.K. Soldat：BNWL－SA－4879，（1974）

4）T. Nomura, H.Katagiri, Y.Kitahara, S.Fukuda：IRPA 5th International Congress Book of Papers, Vol. Ⅲ, P117（1980）

5）A. Yamato, H.Katagiri；Radioisotopes, 30（March）P159（1981）

6）武石稔，片桐裕実，野村保，大和愛司，三浦信；日本保健物理学会 第18回研究発表会予稿集；（1983）

7）橋本芳一；放射化分析の実際（1978）

8）武石稔，並木篤，片桐裕実，石田順一郎他：PNC ZN843 85－39（1985）

8. 参考資料

1) 誘導放射能の計算

試料の照射に当たっては，必ず，あらかじめ誘導放射能の計算を行なって生成する放射性物質の量を予測しなければならない。これによって適当な試料の量を求めることができ，また，放射線被曝を極力少量にとどめることができる。

誘導放射能は次のように計算される。

$$Q_i = \frac{N_i f \sigma_i}{3.7 \times 10} \left\{1 - \exp\left(-\frac{0.693\, t_{irr}}{T(_1/_2)_i}\right)\right\} \exp\left(-\frac{0.693\, t_c}{T(_1/_2)_i}\right)$$

$$\text{ただし } N_i = \frac{w_i N_A \theta_i}{M_i}$$

これは，元素iを w_i（g）含有する試料を中性子束密度ϕ（$cm^{-2} \cdot s^{-1}$）で t_{irr}（s）時間照射したときの生成放射能である。この式では冷却期間を t_c（s）としたときの生成放射能 Q_i（C_i，キュリー）を示している。他の記号は次のとおりである。

N_i ： 標的核種の原子数

N_A ： Avogadroの数

M_i ： 平均原子量

θ_i ： 標的核種の同位体存在比

σ_i ： この反応を起こす標的核種の反応断面積（barn $= 10^{-24}\,cm^2$）

$T(_1/_2)_i$ ： 生成核種の半減期（s）

式は，ひとことでいえば，

Q_i =（飽和放射能 Q_s）×（飽和係数 S_i）×（冷却係数 D_i）

となる。

2) γ線についての線量計算

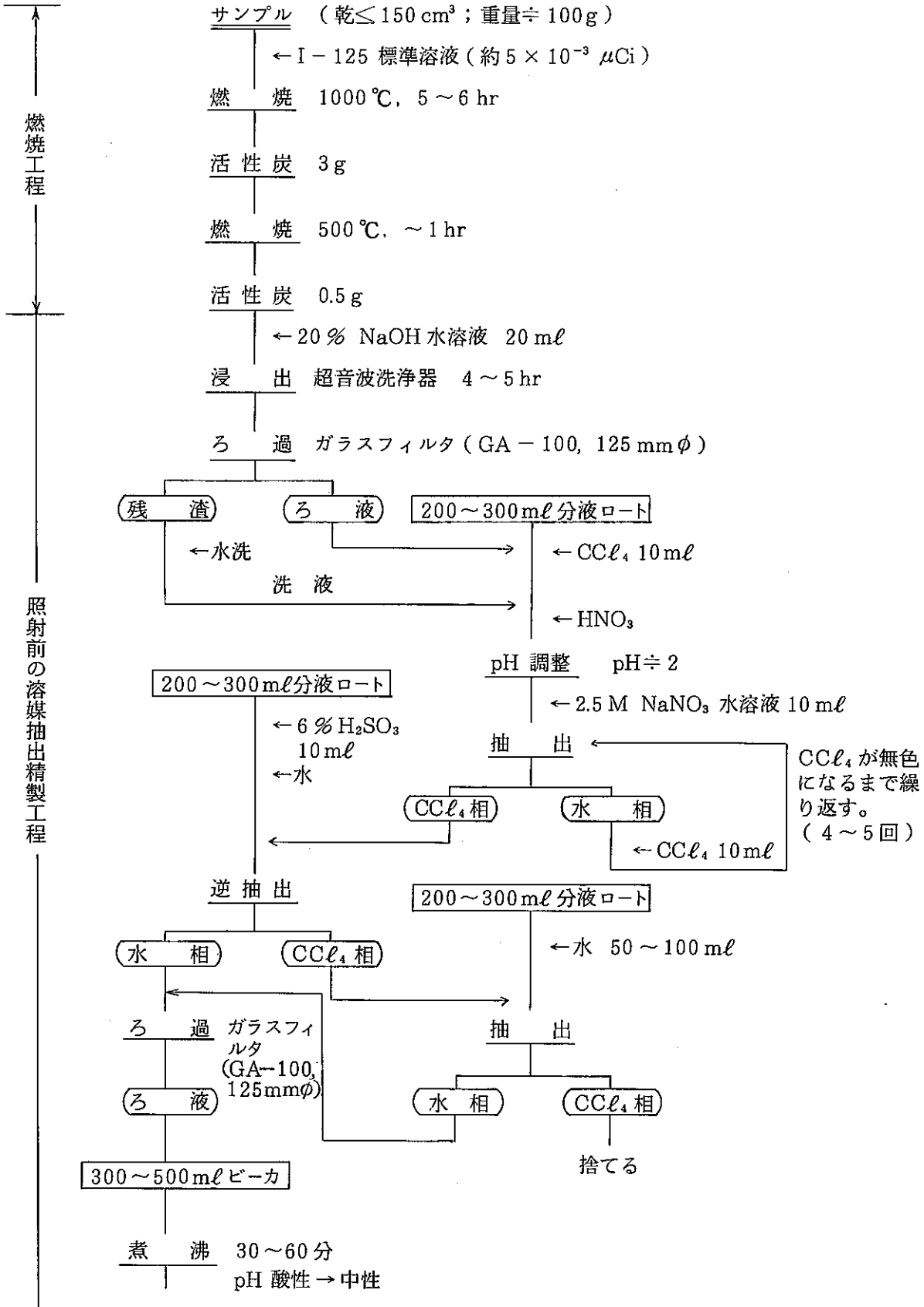
生成した放射核種（線源）から放射されるγ線の線量率I（R／h）は線源からの距離d(m)の2乗に反比例する。したがって，この線量率を考慮して人体の被曝を推定し，実験計画をたてる必要がある。

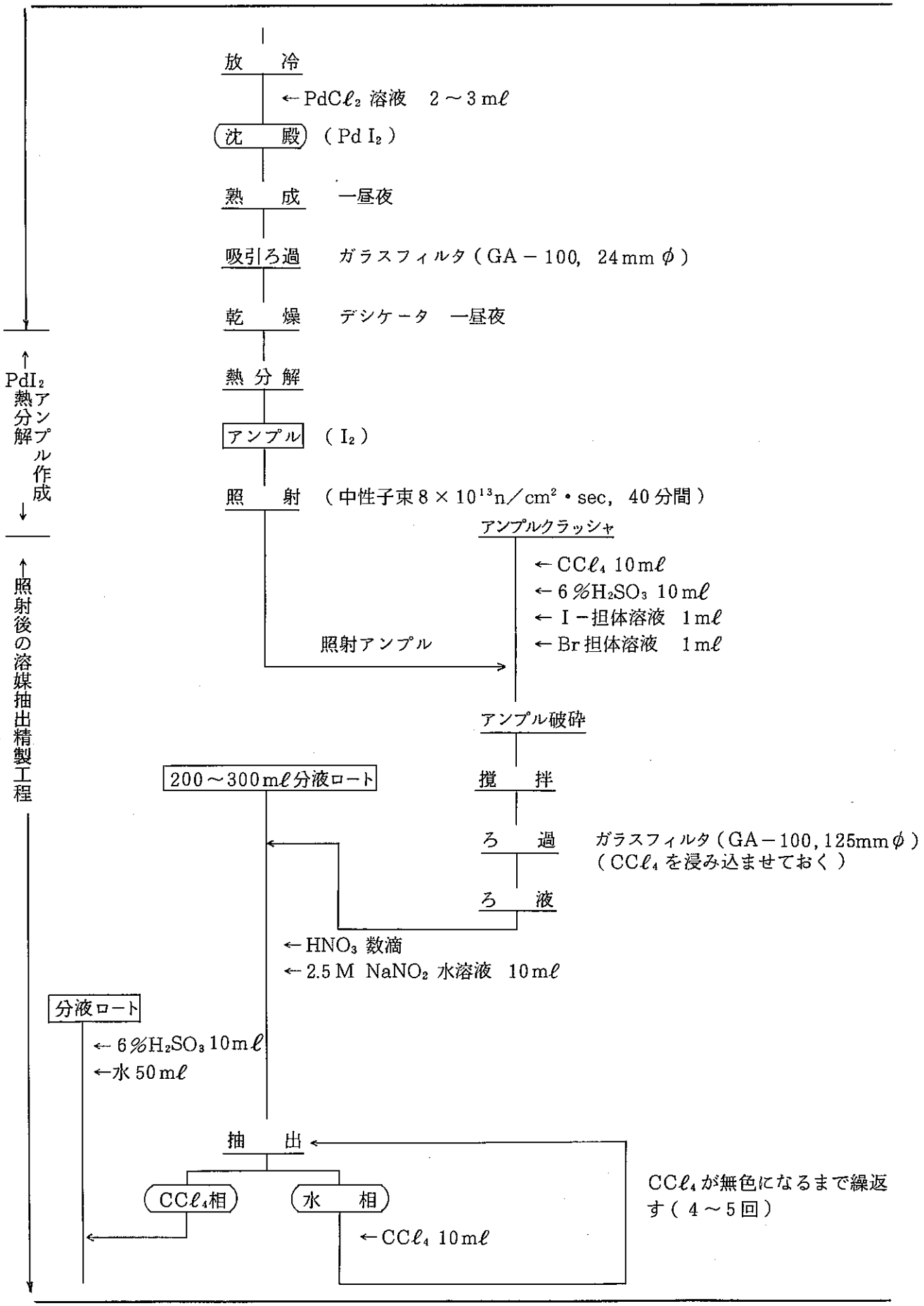
E（MeV）のγ線をn個放出するQ（Ci）のγ線源の場合，その線量率I（R／h）は次の近似式で概算できる。数本放出される場合は和をとる。

$$I = \frac{0.5\, nEQ}{d^2}$$

また，作業時間を予想して，上式に掛け合わせ予想被曝線量を出す。

9. 工程図


燃焼工程
照射前の溶媒抽出精製工程
サンプル　(乾≦150 cm³；重量≒100g)
←I−125 標準溶液(約5×10⁻³ μCi)
燃　焼　1000℃，5〜6 hr
活性炭　3g
燃　焼　500℃，〜1 hr
活性炭　0.5g
←20% NaOH 水溶液　20 mℓ
浸　出　超音波洗浄器　4〜5 hr
ろ　過　ガラスフィルタ(GA−100，125 mmφ)
残　渣
ろ　液
200〜300mℓ分液ロート
←水洗
洗　液
←CCℓ₄ 10mℓ
←HNO₃
pH 調整　pH≒2
←2.5 M NaNO₃ 水溶液 10 mℓ
抽　出
CCℓ₄ が無色になるまで繰り返す。(4〜5回)
CCℓ₄相
水　相
←CCℓ₄ 10mℓ
200〜300mℓ分液ロート
←6% H₂SO₃ 10mℓ
←水
逆抽出
水　相
CCℓ₄相
ろ　過　ガラスフィルタ(GA−100，125mmφ)
ろ　液
300〜500mℓビーカ
煮　沸　30〜60分
pH 酸性→中性
200〜300mℓ分液ロート
←水　50〜100 mℓ
抽　出
水　相
CCℓ₄相
捨てる


放　冷
←PdCℓ₂ 溶液　2～3 mℓ
沈　殿　(PdI₂)
熟　成　一昼夜
吸引ろ過　ガラスフィルタ(GA−100, 24mm φ)
乾　燥　デシケータ　一昼夜
熱分解
アンプル　(I₂)
照　射　(中性子束 8×10¹³n/cm²・sec, 40分間)
PdI₂熱分解
アンプル作成
アンプルクラッシャ
←CCℓ₄ 10mℓ
←6%H₂SO₃ 10mℓ
←I−担体溶液　1mℓ
←Br担体溶液　1mℓ
照射アンプル
アンプル破砕
照射後の溶媒抽出精製工程
200～300mℓ分液ロート
撹　拌
ろ　過　ガラスフィルタ(GA−100, 125mm φ)
(CCℓ₄を浸み込ませておく)
ろ　液
←HNO₃ 数滴
←2.5 M NaNO₂ 水溶液　10mℓ
分液ロート
←6%H₂SO₃ 10mℓ
←水 50mℓ
抽　出
CCℓ₄相
水　相
←CCℓ₄ 10mℓ
CCℓ₄が無色になるまで繰返す(4～5回)

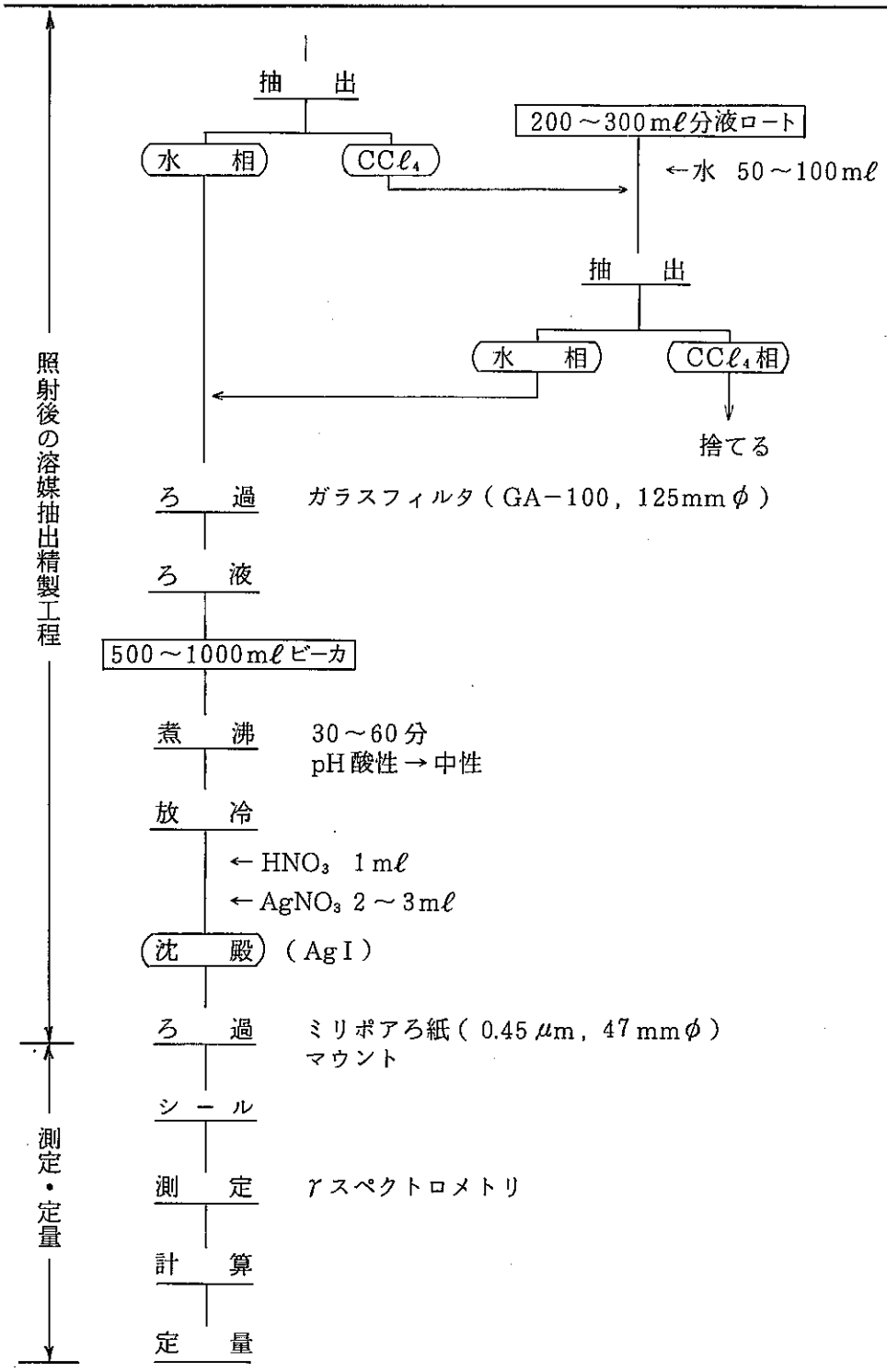

照射後の溶媒抽出精製工程
抽　出
水　相
CCℓ4
200～300mℓ分液ロート
←水　50～100mℓ
抽　出
水　相
CCℓ4相
捨てる
ろ　過
ガラスフィルタ（GA−100，125mmφ）
ろ　液
500～1000mℓビーカ
煮　沸
30～60分
pH酸性→中性
放　冷
←HNO3　1mℓ
←AgNO3 2～3mℓ
沈　殿
（AgI）
ろ　過
ミリポアろ紙（0.45μm，47mmφ）
マウント
シ　ー　ル
測定・定量
測　定
γスペクトロメトリ
計　算
定　量

表3 主なよう素同位体の核データ

核 種	半 減 期※	主なγ線のエネルギ※ KeV (放出率)	備 考
I−125	60.256 day	35.48 (6.71 %)	
I−126	13.027 day	388.63 (35.3 %)	定量ピーク
		492.0 (2.2 %)	
		666.33 (34.3 %)	
		753.82 (4.3 %)	
I−128	24.992 min	442.91 (16.2 %)	
		526.52 (1.6 %)	
		743.5 (0.1 %)	
		969.4 (0.39 %)	
I−129	1.57×10^7 y	39.58 (7.5_2 %)	
I−130	12.361 h	536.09 (99.0_1 %)	定量ピーク
		539.10 (1.40 %)	
		586.05 (1.69 %)	
		668.54 (96.2 %)	
		739.48 (82.3 %)	
		1157.47 (11.3 %)	

※ Table of Isotopes 7 th EDITION

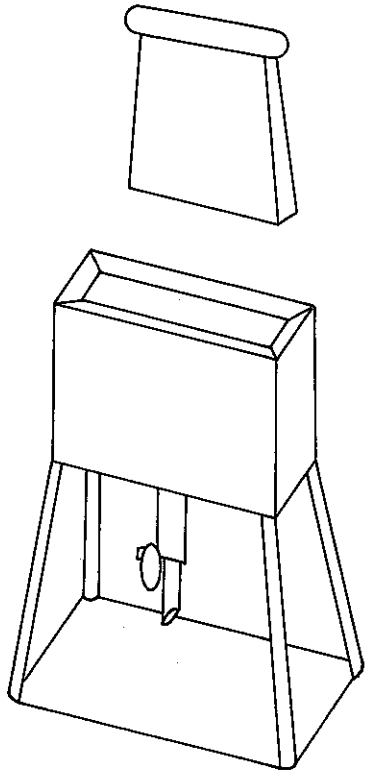


図2　アンプルクラシャ

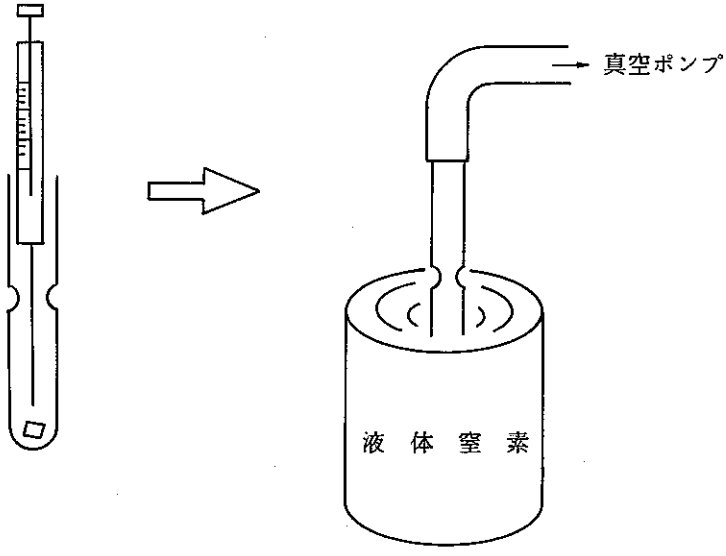


図3　比較標準の作成

よう素分析用試料燃焼装置の操作方法

1. 要　旨

本装置は，土壌，穀類，野菜等環境試料中のよう素を分析するための燃焼装置である。構成は試料燃焼用の電気炉，アフターバーナ用電気炉，活性炭トラップ保温用電気炉，移動装置，温度コントローラ等から成り立っている。

燃焼装置は新旧2台あり，この装置の操作および試料の燃焼法について記す。

2. 適用範囲

よう素含有量が低いもの，水分含有量の極めて多いものは適さないが，固体であればすべての環境試料に適用できる。

3. 装　置

3.1 燃焼装置No.1（小林理化製）

図1に外観を示す。

本装置は動燃東海環境安全課にて考案され，昭和60年10月に購入されたものである。

1）電気炉

電気炉Aは試料を右端から徐々に燃焼させるためのものであり，モータにより左右に移動する。

電気炉Bは燃焼あるいは揮発したガス成分をさらに完全に酸化させ，タール等の有機物の発生を防ぐための言わばアフターバーナの役割をする。電気炉A，Bは共に同一の電気容量で最高1000℃までの昇温能力を有する。

これに対して電気炉Cは燃焼ガス中のよう素を捕集するための活性炭を保温，さらには燃焼させるためのものである。温度は最高500℃通常は150℃で使用する。

2）電気炉の温度コントロール装置

デジタル式のP.I.D型温度コントローラで，電気炉の設定温度，指示温度およびP.I.Dの値が表示される。

電気炉の温度は次に示す出力調整ダイヤルと組合わせ設定する。

3）出力調整ダイヤル

電気炉に流れる電流を調整するダイヤルであり，設定温度により任意に増減調整する。

4）電気炉移動装置

燃焼をコントロールするため，電気炉Aを移動する装置。移動はモータの回転を減速ギアで落した後クラッチを介して，チェーンにより電気炉を左右に移動させる。

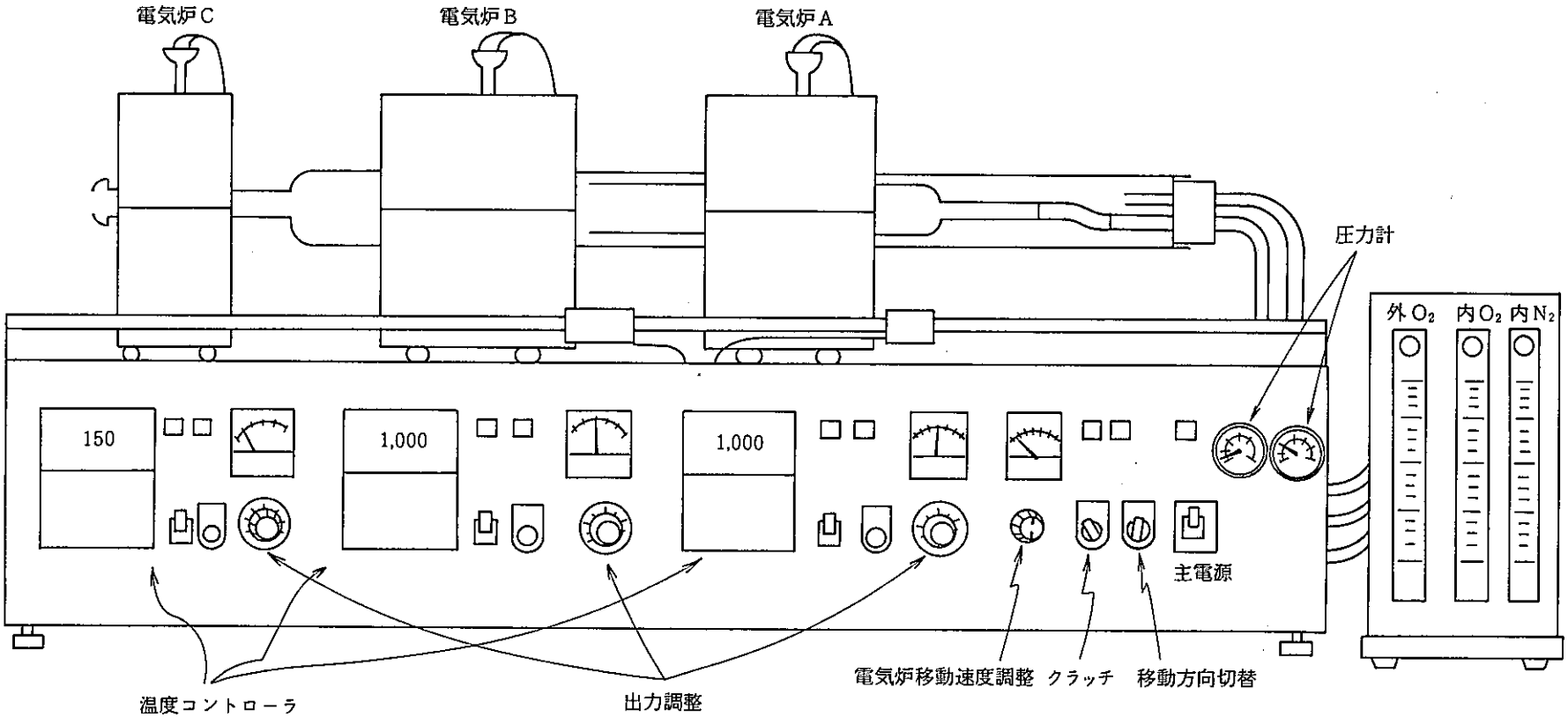

電気炉C
電気炉B
電気炉A
圧力計
外 O_2
内 O_2
内 N_2
150
1,000
1,000
主電源
温度コントローラ
出力調整
電気炉移動速度調整
クラッチ
移動方向切替

図1 燃 焼 装 置 外 観

5) 酸素および窒素流量調整

燃焼に必要とする酸素および窒素を供給するための流量計で，外管用（酸素）と内管用（酸素，窒素）がある。窒素は内管に供給され有機物等の多い試料の燃焼を制御するために用いる。

流量は試料の種類，量および有機物の含有量等で任意に変更する。

流量調整は，石英管内の圧力が過剰に上昇しないように，水分および有機物燃焼ガスの発生に注意して行なう。このため一次側の減圧弁での調整は，流量の変動が激しいので実施せず流量計で調整を行なう。ただし，流量計上流側の圧力は最高2 kg／cm^2 以下にすること。

3.2 燃焼装置No.2（ヤマト科学製）

図2に外観を示す。また，主な性能を表1に示す。

本装置は3.1に示した燃焼装置No.1を基に考案され，昭和57年12月に購入されたものである。

基本的な構成はNo.1と同じである。

1) 電気炉

No.1と同様，A，B，C 3つの部分にわかれる。機能はNo.1とまったく同じである。No.1と異なるのは，電気炉の移動が容易であり，かつ自動停止用のリレースイッチが装備されていることである。また，電気炉の断熱材がNo.1に比べ少ないため表面温度がかなり上昇する。このため火傷，可燃物との接触などに注意すること。

2) 温度コントローラ

IC制御のデジタル温度コントローラであり，設定温度に対して±0.5％以下の精度を有する。モジュールを引き抜くと側面にP.I.Dと呼ばれる温度コントロール定数を設定するスイッチがある。Pは調整温度帯幅を，Iは積分定数を，Dは微分定数を設定するものである。

3) 出力調整

温度コントローラのICにより自動的に調整されるが，最高出力値は図2に示すネジ状ダイヤルをドライバ等で回すことにより調整できる。

4) 電気炉移動装置

No.1と同じくチェーン方式で移動する。移動方向は図2中のレバースイッチを左右へ倒すことにより決定する。中央位置が停止で，停止状態では電気炉は手動で任意に移動できる。

移動速度は左右別々に設定調整可能であり，移動範囲は左右自動停止用リレースイッチ間である。

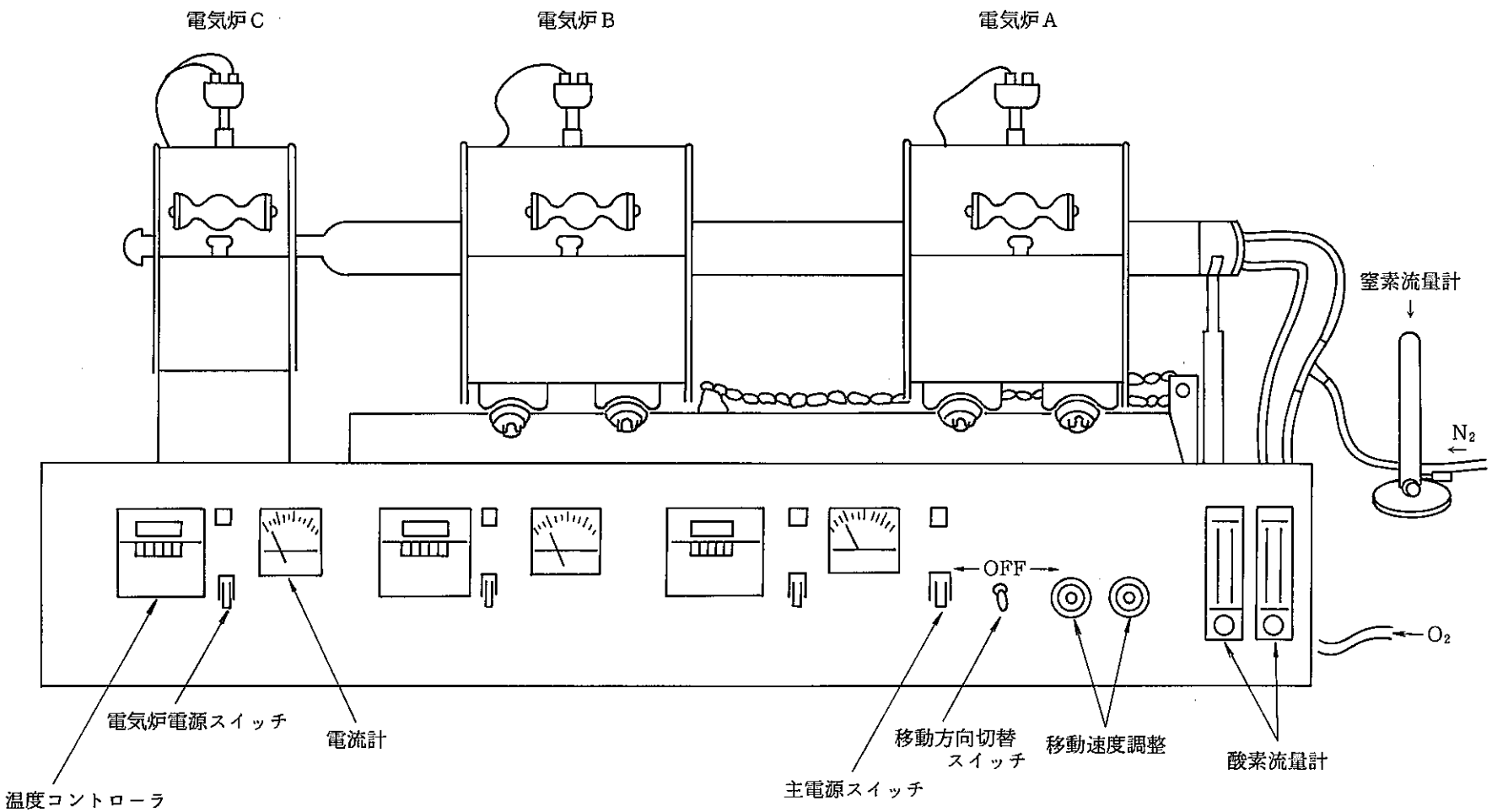


図2 燃焼装置No. 2 外観

表1 燃焼装置No.2性能

	電気炉A	電気炉B	電気炉C
型式	開閉式移動 (自動，手動)	開閉式移動 (手動)	開閉式固定
炉内寸法	50φ×200 mm	50φ×200 mm	20φ(30φ)×120 mm
温度範囲	常温～1200℃	常温～1200℃	常温～600℃
発熱体	カンタル線	カンタル線	カンタル線
容量	1.2 KW	1.2 KW	0.4 KW
電圧	単相 200 V	単相 200 V	単相 200 V
移動速度	0～20 cm／Hr	――――	――――

5) 酸素流量計

No.1と異なり，本体に内蔵されている。小型であるため調整は微妙で難しい。流量はNo.1と同様試料の状態により適切に調整する。

流量を変更する時は一次圧を適正にした後，流量計調整バルブにて調整する。一次圧側の減圧弁での調整は，流量の変動が激しいため行なわない。その他はNo.1に同じ。

6) 窒素流量計

米，野菜等の有機物試料の燃焼を調整するため，内管に流す窒素ガス用の流量計である。

3.3 その他の試薬器具等

1) 石英ガラス製燃焼外管

2) 石英ガラス製燃焼内管

3) 再吸着用ガラス管

4) 温度コントローラ

4. 安全

本装置は純酸素気流下で試料を燃焼するため，異常燃焼，内圧の上昇によるガラス管の破損等の恐れがあり，燃焼のコントロールには十分注意すること。また，高温による火傷に気を付け，手袋，保護めがね等をすること。

詳細および異常時の処置は各燃焼方法および**7.異常時の措置**に記載してあるので参照すること。

5. 試料の燃焼法

5.1 土壌の燃焼

操　　作	備　　考
1) あらかじめ70～80℃で低温乾燥し，2mmのフルイでレキ等を除いた土壌試料を，1回に約100g程度図3のように石英ガラス製内管に詰める。	1) 試料を内管に詰める時は上部にすき間を開け，燃焼を円滑にする。 図3参照
2) 試料に回収率測定用の^{125}Iトレーサを添加する。	2) 均一に添加させるため，良く撹拌する。 ^{125}Iトレーサの添加量はLEPSによる回収率計算のための^{125}I測定時に35.5 KeVのピークカウントが3cps以上になるように^{125}Iの半減期(約60日)考慮して決定する。
3) 外管に図4のように30～60メッシュの活性炭約3gを詰める。	3) 石英ウールは固く詰めない。
4) 外管にタールトラップ燃焼用の石英ウールを詰める。	4) 固く詰めるとガスの通過をさまたげるため注意する。
5) 外管を燃焼装置に，内管を外管内にセットする。	5) 栓はゆるまないよう良くしめる。
6) 活性炭保温用電気炉Cの電源を入れ，温度を150℃にセットする。	6) 図4参照
7) 酸素ガスを内管250mℓ/min，外管500mℓ/minの流量で流す。	
8) 電気炉Bを1000℃にする。	8) 電気炉Bが完全に昇温するまで待つ。
9) 電気炉Aを250℃にし，徐々に移動させ，土壌中の水分を試料から追い出す。	9) 水分の発生量に注意しながら電気炉Aの移動速度を調整する。
10) 電気炉Aが電気炉Bに触れるまで移動し，水分の追い出しが終了したなら，電気炉Aを移動前の位置に戻す。	
11) 電気炉Aを700℃にする。	
12) 電気炉Aを徐々に移動させ試料を端から燃焼する。	12) 移動速度は燃焼の状態，水分の発生状況により調整する。 1～2時間程度で移動が終了することを目安とする。
13) 電気炉Aの移動が終了したならば，その状態で電気炉Aの温度を1000℃まで上げ，さらに2時間燃焼する。	

操　　作	備　　考
14) 試料の燃焼が終了したならば6.に示す第一段活性炭トラップの燃焼操作へ進む。	

5.2 海藻の燃焼

操　　作	備　　考
1) 70℃以下で低温乾燥後，粉砕，粉状とした海藻を約30g内管に分取する。	1) 供試量は海藻の種類により適量を決める。 種類 安定よう素濃度(μg/g乾) 供試量(g) ヒジキ 185～320 30～50 ワカメ 40～150 30～50 カジメ 1000～3000 10～30
2) 試料に回収率測定用の^{125}Iトレーサを添加する。	2) 5.1備考と同様
3) 外管に図4の様に30～60メッシュの活性炭約3gを詰める。	3) 石英ウールは固く詰めない。 図4参照
4) 外管にタールトラップ，燃焼用の石英ウールを詰める。	4) 石英ウール中に触媒として酸化銅(針状)を包む。
5) 外管および内管を燃焼装置にセットする。	栓はゆるまないよう良くしめる。
6) 活性炭保温用電気炉Cを150℃にする。	
7) 内管は100%窒素ガスとし150 mℓ/minまた外管は酸素ガスとし500～600 mℓ/minの流量とする。	
8) 電気炉Bを800℃にする。	8) 完全に昇温するまで待つ。
9) 電気炉Aを試料の右端に合わせ，温度を240℃にする。	
10) タールの発生状況，炭化状況を見ながら電気炉Aを徐々に移動する。	10) 酸素，窒素ガスの流量が下がらないよう注意する。
11) 電気炉AがBに触れるまで移動したら電気炉Aの温度を280℃まで徐々に上げ，約1時間燃焼する。	11) 燃焼が激しければ温度を下げる。
12) 燃焼が安定している様であれば，電気炉Aの温度を350℃まで段階的に上げ可燃性の成分を試料から追い出し，電気炉Bの部分で完全燃焼する。この状態で2～3時間保つ。	12) 350℃までの昇温時間は試料の状態により異なり，燃焼の状況に応じて，内圧が上昇しないように注意しながら行なうようにし，特に考慮しなくて良い。目安としては2～5時間程度である。

操　　作	備　　考
13）可燃成分の追い出し燃焼が終了したならば，電気炉Aを試料の右端まで移動する。	
14）電気炉Aを400℃にし，内管に酸素ガスを100 mℓ／min程度流し，炭化した試料に火をつける。	14）内管の窒素ガス流量は150 mℓ／minのまま保つ。
15）電気炉Aを徐々に移動させるに伴ない内管の窒素ガスを絞る。	
16）さらに燃焼状態を見ながら電気炉Aを600℃に上げる。	16）燃焼が激しくなるようであれば温度を下げる。
17）内管の酸素ガス流量を200 mℓ／min程度にし，さらに燃焼する。	
18）電気炉AがBに達したなら温度を700℃に上げ試料を完全に燃焼する。	18）内管の出口にタールがたまっている時は一時的に燃焼が激しくなる恐れがあるので注意する。
19）試料の燃焼が終了したならば6.に示す第一段活性炭のトラップの燃焼操作へ進む。	

5.3　野菜の燃焼

操　　作	備　　考
1）70℃以下で低温乾燥後，粉状とした野菜を1回に50 g内管に詰める。	1）1回の燃焼は試料50 g以下が望ましい。燃焼の回数は野菜中の安定よう素濃度に応じて数回繰り返し，全よう素量が50 μg以上になるようにする。 種　類　安定よう素濃度(μg／g生) ホウレン草　0.1　～0.7 白　菜　0.01　～0.02 キャベツ　0.006～0.023 乾燥率　5～7％
2）試料に回収率測定用^{125}Iトレーサを添加する。	2）5.1備考と同様
3）外管に図4の様に30～60メッシュの活性炭約3 gを詰める。	3）石英ウールは固く詰めない。図4参照
4）外管にタールトラップ用の石英ウールおよび酸化銅触媒は石英ウールで包んだものを数個さらに全体を石英ウールで包む。	

操　　作	備　　考
5）外管および内管を燃焼装置にセットする。	5）栓はゆるまないよう良くしめる。
6）活性炭保温用電気炉Cを150℃にする。	
7）内管は100％窒素ガス，流量100～250 mℓ/minとする。また外管は酸素ガス，流量600 mℓとする。	
8）電気炉Bをタールトラップ用石英ウールの位置にセットする。	
9）電気炉Bを800℃にする。	9）完全に昇温するまで待つ。
10）電気炉Aを試料の右端に合わせ，温度を240℃にする。	
11）タールの発生状況，炭化状況を見ながら電気炉Aを徐々に移動する。	11）酸素，窒素ガスの流量が下がらないよう注意する。
12）電気炉AがBに触れるまで移動したら電気炉Aの温度を300℃まで徐々に上げる。	12）内管の出口で内管からの可燃性ガスに火がつき炎となる場合があるが，安定したものであれば問題はない。 炎が激しいようであれば温度を下げると共に内管の窒素ガス流量を上げる。
13）12）の温度で約2時間保つ。	
14）電気炉Aを，一旦，試料の右端まで戻し，温度を350℃とする。	
15）電気炉Aを徐々に試料側へ移動させ可燃成分を燃焼する。	
16）電気炉Bを内管側へ少しずつ動かし，内管の出口にたまったタールを燃焼する。	16）一度に動かさず燃焼が激しいようであればもとの位置に戻す。
17）電気炉AがBに触れるまで移動し，かつ燃焼が安定したなら，温度を400℃に上げる。タールの燃焼が終るまでこの状態に保つ。	
18）可燃成分の追い出し燃焼が終了したならば，電気炉Aを試料の右端まで移動する。	
19）電気炉Aを450℃にし，内管に酸素ガスを100 mℓ/min程度流し，炭化した試料に火をつける。	19）内管の窒素ガス流量は250 mℓ/minのまま保つ（酸素ガス100 mℓ/min，窒素ガス250 mℓ/minの混合状態）。
20）電気炉Aを徐々に移動させると伴に，内管の窒素ガスを絞る。	
21）さらに燃焼状態を見ながら電気炉Aを600℃に	21）燃焼が激しくなるようであれば温度を

操　　作	備　　考
上げる。 22）内管の酸素ガス流量を200 mℓ／min程度にし，さらに燃焼する。 23）電気炉AがBに達したなら温度を1000℃に上げ試料を完全に燃焼する。 24）試料の燃焼が終了したならば6.に示す第一段活性炭のトラップの燃焼操作へ進む。	下げる。 23）内管の出口にタールがたまっている時は，一時的に燃焼が激しくなる恐れがあるので注意する。

5.4　精米の燃焼

操　　作	備　　考
1）精米後，粉状化した試料100 gを内管に詰める。 2）以下の操作は5.3野菜の燃焼に準じる。	1）精米中の安定よう素は0.005 μg／g～0.01 μg／gと極めて低いため100 gずつ数回燃焼する。内管に詰める時は加熱時に膨張するため内管上部に十分すき間をあける。 2）精米の燃焼は水分の発生が多いため，温度管理を慎重に行なうこと。 また外管の酸素は十分に流し，タールの発生を防止すること。

5.5　イオン交換樹脂（原乳）の燃焼

操　　作	備　　考
1）原乳5 ℓにI−125 回収率用トレーサおよび5％亜硫酸ナトリウム溶液5 mℓ添加し30分間スターラで撹拌する。 2）イオン交換樹脂を20 mℓ加え30～60分間撹拌する。 3）原乳をデカンテーション法でイオン交換樹脂と分離する。 4）3）で処理した原乳にイオン交換樹脂を20 mℓ	1）科学技術庁放射能測定法 シリーズ4.放射性ヨウ素分析法参照 2）イオン交換樹脂：（Dowex 1×8）

操　　作	備　　考
加え30分間撹拌する。	
5) デカンテーション法により分離したイオン交換樹脂を3)で分離したイオン交換樹脂に合わせる。	
6) 冷水および温水で各々数回洗浄する。	
7) 恒温槽で低温乾燥(70℃以下)後試料とする。	7) 湿り気のある状態で乾燥を止める。
8) 1)～7)で処理したイオン交換樹脂全量を内管に均一に詰める。	8) イオン交換樹脂は少量ずつ内管内に薄く広げる。
9) 外管にタールトラップ用の石英ウールを詰める。	9) 石英ウールは十分に，しかし固くならない様に詰める。(触媒は用いない。)
10) 以下の操作は5.3野菜の燃焼に準じる。	10) イオン交換樹脂は燃焼時の反応およびタールの発生が激しいため注意する。また炭化処理を十分に行なった後，内管を酸素ガスにかえ燃焼する。

5.6 活性炭の燃焼(大気中^{129}I)

操　　作	備　　考
1) 大気中のヨウ素を捕集した活性炭を恒温槽を用い70℃以下の低温で2～3時間乾燥する。	
2) 活性炭50～100gを内管にすき間なく詰める。また，この時^{125}Iを回収率トレーサとして加える。	2) 土壌等と異なり上部にすき間があるとその部分から燃焼してしまうのですき間なく詰める。 5.1備考と同様
3) 外管に図4の様に30～60メッシュの活性炭約3g詰める。	3) 図4参照
4) 外管にタールトラップ燃焼用の石英ウールを詰める。	4) 触媒は特に用いなくても良い。
5) 外管を燃焼装置に，内管を外管内にセットする。	
6) 活性炭保温用電気炉Cを150℃に，電気炉Bを1000℃にする。	
7) 酸素ガスを外管に500mℓ/min，内管に200mℓ/minで流す。	7) 外管，内管ともに100%酸素ガス。
8) 電気炉Aを試料の端に移動する。	
9) 電気炉Aを150～200℃にする。	
10) 電気炉Aを徐々に移動させて水分を追い出す。	10) 移動速度は30cm/時間程度とする。

操　　作	備　　考
11）電気炉ＡがＢに触れるまで移動したならば，電気炉Ａをもとの位置に戻す。 12）電気炉Ａを500℃に上げ，活性炭の端から徐々に燃焼する。 13）内管の酸素ガス流量を250 mℓ／minにする。 14）燃焼が終了したならば6の第一段活性炭トラップ燃焼へ移る。	12）燃焼速度に合わせて電気炉Ａを移動させる。

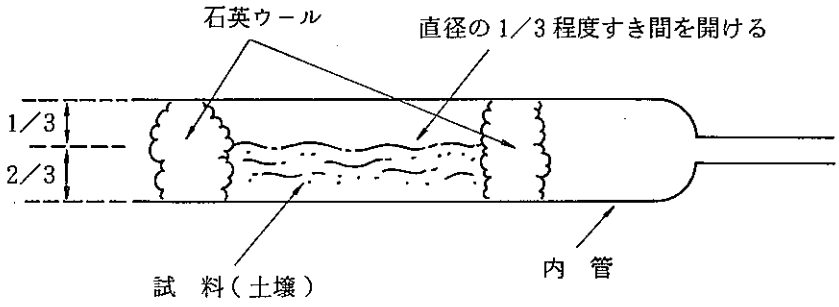


図3 内管への土壌試料充塡

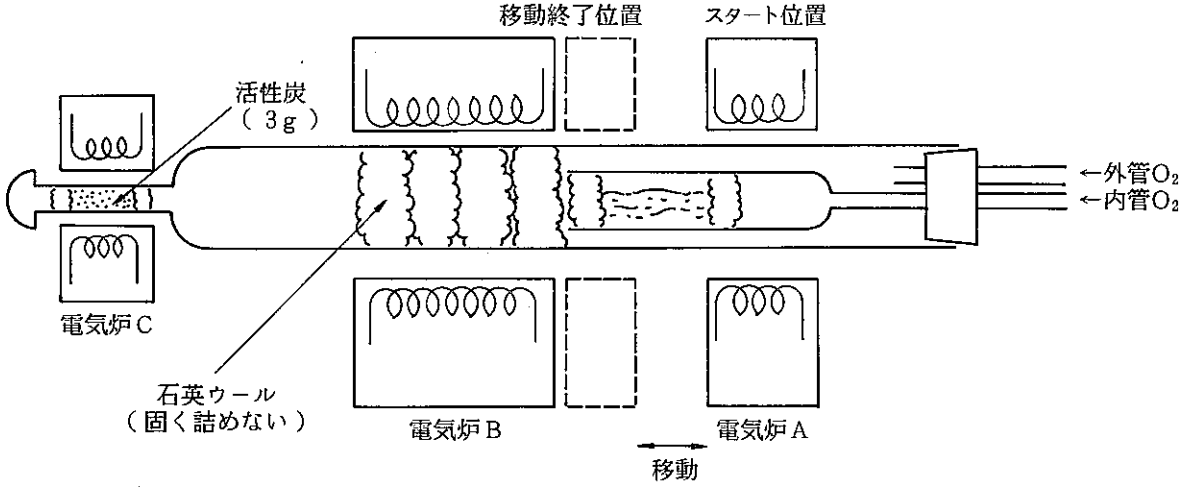


図4 試料燃焼時各位置

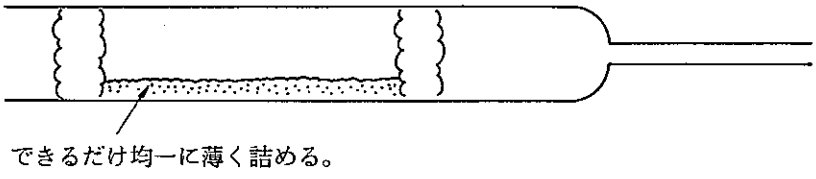


図5 イオン交換樹脂の充塡法

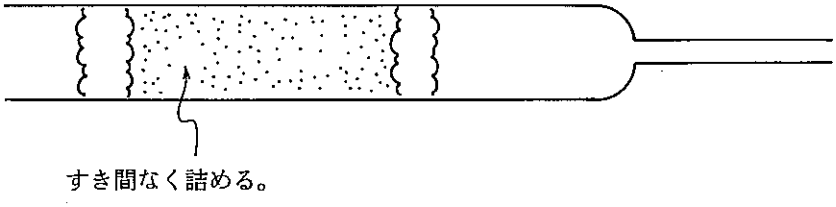


図6 活性炭の充塡法

6. 第一段活性炭トラップの燃焼

試料の燃焼後，活性炭に捕集したよう素を精製，濃縮するため，次の操作を行なう。

操　　作	備　　考
1）試料の燃焼が終了したら，次に外管活性炭（3g）に捕集したよう素を精製濃縮するために燃焼し，少量の活性炭に再吸着する。	
2）図7に示すように0.5gの活性炭を石英製トラップ管に詰める。	2）図7参照
3）ボールジョイントを用いトラップ管を外管に接続する。	3）少量のシリコングリースをジョイント部に塗る。
4）トラップ管にリボンヒータを巻き，温度を150℃にする。	
5）外管の酸素流量を50～100mℓ／minにする。	5）内管は酸素，窒素ガスとも流さない。
6）電気炉Bを電気炉Cに合わせる。	6）電気炉Bの温度が下がってから動かす。
7）電気炉Bの温度を600℃にする。	
8）電気炉Cの温度を400℃にする。	
9）活性炭に着火したならば，酸素の流量を燃焼状態を見ながら調整する。	
10）電気炉Cの温度を500℃にする。	
11）燃焼が終了するまで10）の状態を保つ。	11）燃焼終了まで約1時間かかる。

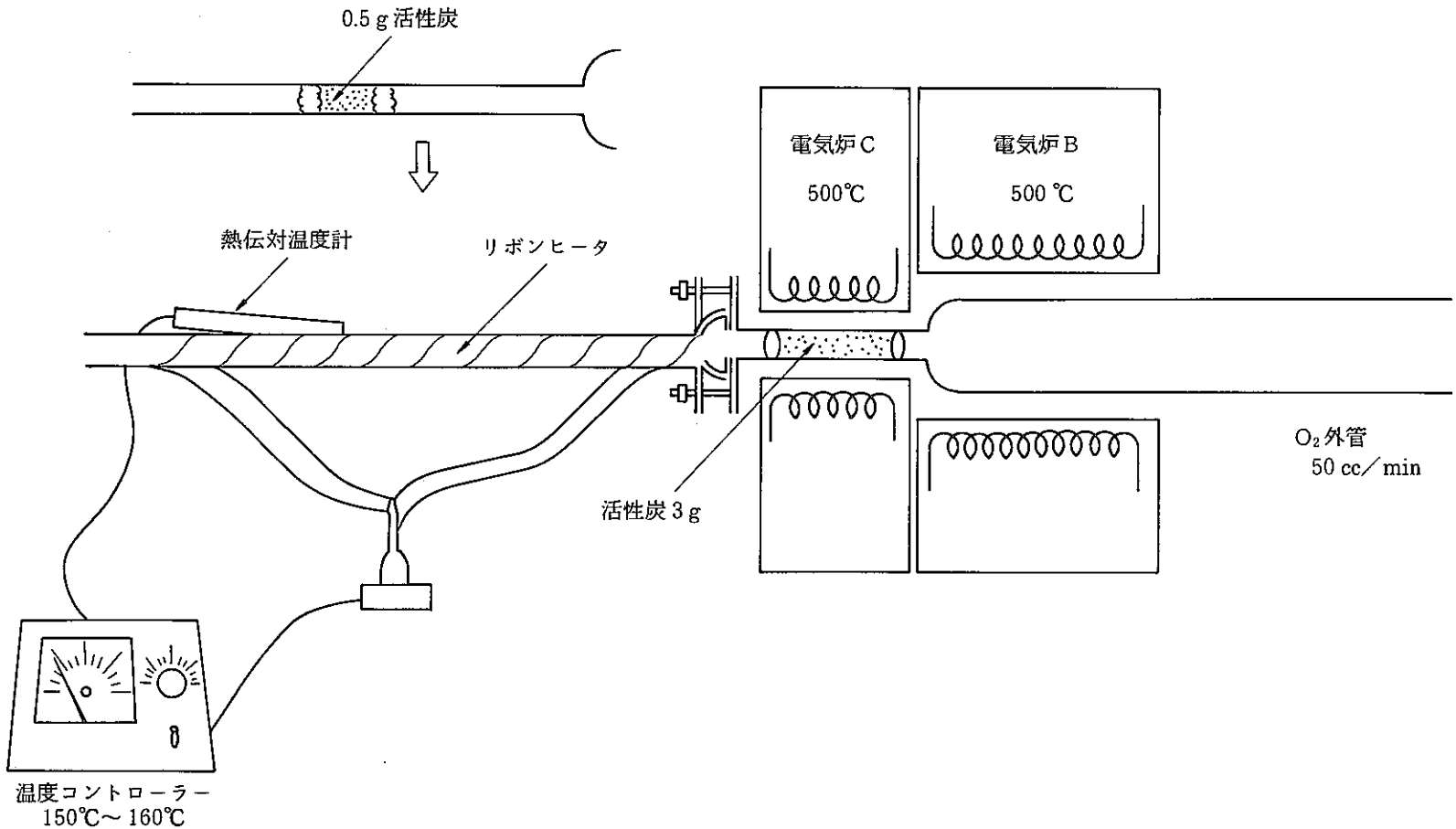


図7　活性炭燃焼によるよう素両吸着

7. 異常時の措置

燃焼中の異常で最も注意しなければならないのは石英管内の圧力の上昇と異常燃焼およびタールの過剰な発生である。主な症状と対策を次に記す。

もし，異常が事故等に継がる恐れがある場合はただちに，第三者を呼び，決められた方法に従って処置する。

表2　異常の種類と対処法

症　状	原　因	対　処　法
1）水蒸気の発生が多く内圧が上昇している。	◦試料の水分が多い。 ◦有機物含有量が多い。 ◦酸素の流量が多い。	◦あらかじめ低温乾燥を徹低するか，予備加熱をし水分を飛ばす。 ◦移動速度を極端に遅くするか停止する。 ◦温度を下げる。 ◦供試量を少なくする。 ◦流量を下げる。ただし，下げすぎるとタールの発生が多くなるので上記方法を併用するか，一時的な方法として用いる。
2）外管の活性炭が飛ぶ。	1）の内圧がさらに上昇した場合に生じる。	◦対処法は(1)の方法に準じる。ただし，活性炭が飛ぶこと自体は石英管の破損を防ぐ安全弁の役割をする。
3）栓が飛ぶ。	1）の内圧上昇が原因であるが活性炭が飛ばずに栓が飛ぶのは危険である。 ◦石英ウールを固く詰め過ぎた。 ◦試料が膨張し内管をふさぎガスが逆流した。	◦固く詰めない。 ◦供試量を少なくする。 ◦上部をかなりあけるように試料を詰める。 ◦ラインに安全弁を設ける。

症　　状	原　　因	対　処　法
4）タールの発生が多い。	◦外管の酸素流量が少なすぎる。 ◦試料の量が多過ぎるか，燃焼速度が速すぎる。 ◦タールトラップ用石英ウールの量（範囲）が少ない。	◦外管の酸素流量が極端に低い。圧を考えながら流す。 ◦試料の量を少なく，移動を緩やかにする。 ◦内管の酸素供給を押え，窒素ガスを流す。 ◦広範囲にただしやわらかに詰める。
5）水分が外管上流部に多量にたまる。	◦試料の水分含有量が多い。 ◦移動速度が速い。	◦予熱，乾燥する。 ◦移動を遅くするか停止する。 ◦外管の酸素流量を上げる。ただし，内圧が過剰にならないよう注意する。
6）活性炭捕集効率が極端に低い。	◦よう素の絶対量が少なすぎる。 ◦タールの発生が多く活性炭の吸着能力が低下した。 ◦活性炭にすきま（チャンネリング）がある。 ◦栓などにガスのリークがある。 ◦活性炭の捕集能力が飽和している。 ◦燃焼時間が過剰に長すぎるため，いったん活性炭へ吸着したよう素が脱離する。	◦供試量をふやす。 ◦4）に示した処置をとり，タールの発生を抑える。 ◦すきまのないように活性炭を詰める。ただし，固くしすぎない。 ◦栓にシールテープをまく。 ◦それ以上同一の活性炭での捕集はしない。 ◦適正な時間燃焼する。

1. 異常が発生した時の処置

1）内圧が上昇し，活性炭または栓が飛んだ場合

(1) ただちに酸素を止める。

↓

(2) 電気炉のスイッチをOFFにする。（元スイッチを切る。）

↓

(3) 電気炉を開け放熱し，温度を下げる。

↓

(4) 栓が飛んだ場合には，栓によって周囲が焼ける恐れがあるため状況に応じて周囲に水をかける等処置する。ただし，燃焼していた試料および内管には決して水をかけてはならない。水蒸気が急激に発生して破裂の恐れがある。

↓

(5) 周囲に試料等が飛散した時は引火の恐れがあるため，ただちに水，消火器等を用い消火する。

↓

(6) 冷却後，異常の状況を見る。

2）異常燃焼をした場合

(1) ただちに酸素を止め，内管を窒素ガスにする。

↓

(2) 電気炉のスイッチをOFFにする。
ただし，電気炉Cは150℃に保ったままにする。
（活性炭が冷えると水分が吸着し栓の働きをしてしまう。）

↓

(3) 電気炉を開け放熱する。

↓

(4) 燃焼装置から安全な距離を保ち状況を見る。

3）石英管が破損した場合

(1) ただちに第三者に大声で連絡をとるとともに怪我の有無を確認する。

↓

(2) 電気炉の電源，酸素を止める。（第三者）近よれない場合には元のブレーカー，バルブを閉める。

↓

(3) 消火器，水等で飛散した試料，ガラスを冷却する。

↓

(4) 沈静化後，周囲の状況，破損状況，他への影響の有無を確認する。

放射化分析のための石英アンプル作成法

1. 要　旨

環境試料中のよう素を燃焼および溶媒抽出法により分離し，PdI_2沈殿を生成する。PdI_2 沈殿を熱分解したのち，石英アンプルに封入する。

2. 適用範囲

本法は100 μg以上の安定よう素を含むPdI_2沈殿に適用できる。

3. 器具および装置

1）熱分解装置（図3）
2）石英製熱分解ライン（図1）
3）液体窒素
4）ジュワービン
5）Heガス
6）流量計
7）酸水素バーナ
8）真空ポンプ

4. 安　全

1）液体窒素，バーナ等を使用する時はかならず革手袋をする。（火傷，凍傷の恐れがある）
2）アンプル作製はかならず補助者をつけ，2名以上で実施する。
3）石英ガラスをつかむ時はピンセット等を用いる。火傷の恐れがあるため手で持つ場合は十分に冷えていることを確認する。
4）バーナで石英ガラスを溶断する時は，遮光保護めがねを用いる。またアンプル部を作製する時はアクリル製ついたてを使用する。炎は適正な量とする。
5）溶断後の石英ガラスはただちに水で冷却し火傷，火災を防止する。
6）流量，温度等の確認は作業の都度実施し安全を確認する。
7）服装は皮ふを露出しないもの（作業服，白衣等）とする。

5. 操　作

操　　作	備　　考
1) ヨ化パラジウム PdI_2 熱分解	
(1) 図1に示す石英製熱分解ラインをバーナで乾燥する。	(1) 図1参照
(2) ガラスフィルタにろ過した PdI_2 沈殿を図1に示す石英ガラス製熱分解ラインに詰める。	(2) この時，管内を詰まらせないよう図2のように筒状にする。
(3) 図3に示す熱分解装置に装着し，Heを流す。Heの元バルブ圧力は0.2～0.4kg／cm²とする。	(3) 加圧にならないようにする。（図3参照）
(4) Heの流量を50mℓ／min以上にし，温度を100℃にする。この状態で1時間以上乾燥する。	(4) 水分の除去が不完全であると，最終のアンプルを溶封する時にアンプルが破裂する恐れがある。定期的にバーナでラインを温め水分の移動を助ける。
(5) 水分の追出しが終了したならば，Heの流量を25～30cc／min程度に下げ，U字管部分に液体窒素のジュワーを装着する。	
(6) 温度を400℃程度まで上げる。PdI_2 の熱分解温度は350℃なのでラインに黄かっ色のよう素が析出する。（黄色は水分が若干含まれているため）	
(7) ラインをいったんバーナで温め，初留を液体窒素ラップ側へ移す。	
(8) 温度を500℃に上げ観察する。徐々に紫色の気体が発生する。よう素量が多い場合には図4に示す様によう素の単結晶が壁面に析出する。	(8) この時，Heの流量が少なすぎるとよう素ガスが逆流してしまい，多すぎるとトラップを通過してしまうため，20～30cc／minの間で微調整を行なう。（図4参照）
(9) (8)の状態で30分以上保つと，しだいにガスの発生が弱まる。次にHe流量を20cc／min程度に落し，バーナで結晶を溶かしながら徐々に液体窒素トラップへ移動させる。	(9) 移動は溶解と析出を繰り返えす程度の加熱で行ない，一度に加熱したり，強熱したりしない。逆流及び飛散の原因になる。（図5参照）
(10) 最後に図6のようによう素を液体窒素トラップ中に固定する。	(10) ラインを少し持ち上げるようにして移動させると良い。（図6参照）
(11) Heの流量を25cc／min程度にし，温度を600℃に上昇する。この状態で1時間保つ。	

操　　作	備　　考
2）石英アンプル作成	
(1) 1）が終了したならば，電気炉の電源を切り温度を下げる。	
(2) 温度が下がったならばHe流量を止め，図7のように端を溶封する。	(2) かならず遮光めがね（保護めがね）をかける。
(3) Heラインをはずし，真空ポンプに継なぐ。ラインを真空ポンプに継なぐ時は，いったん液体窒素トラップからラインを出して，素早く実施する。	
(4) ラインを液体窒素に入れ，数秒待ち，よう素が十分に固定されたことを確認後，真空ポンプを動かす。図8に示す弁を徐々に開としラインを真空（減圧）にする。この状態で10〜20秒まつ。	(4) 急激に減圧にするとよう素が真空ポンプに吸い出されるので注意する。（図8参照）
(5) 真空になったことを確認後，図8の部分で溶断する。バーナの炎は図9に示すように中心部分の細炎を使用し，周囲から均等に溶かす。ラインが封じられたら，補助者が徐々にラインを引きながら切断する。	(5) 図9参照
(6) ラインを図10のように，アンプル部を液体窒素トラップに入れ，よう素を移動させる。	(6) 加熱した瞬間に液体窒素トラップ側へ移るようであれば真空（減圧）になっている。（図10参照）
(7) ライン中のよう素を丹念に移した後，図10のように切る。この場合ラインの上端を持ち，回しながら行うと容易に切断できる。	(7) 周囲を加熱し過ぎると内側にへこみ，さらには破れるので注意すること。
(8) 液体窒素ジュワービンを小型のものに移し替え，よう素をさらにアンプル部へ移動させる。移動させる場合は強熱せず，わずかに溶ける程度加熱したなら，ただちに液体窒素で冷却する。これを繰り返すように行なう。	
(9) 図11のA部分あるいはB部分で切断しアンプルを作製する。技術的に未熟であるか，水分が多い場合は図11のAB部分から段階的に実施する。	(9) 水分が多い場合，またはよう素が急激に気化した場合などは，アンプルが破裂する恐れがあるため，アクリル製ついたて，保護めがね，革手袋等をかならず用いる。（図11参照）

操　　作	備　　考
(10) アンプルを作製し終ったなら，端末をまるめる，あるいは曲げるなどの処理を行なう。	(10) この場合も，溶融，冷却を繰り返しながら慎重に実施する。(9) と同様アクリル板を用いる。

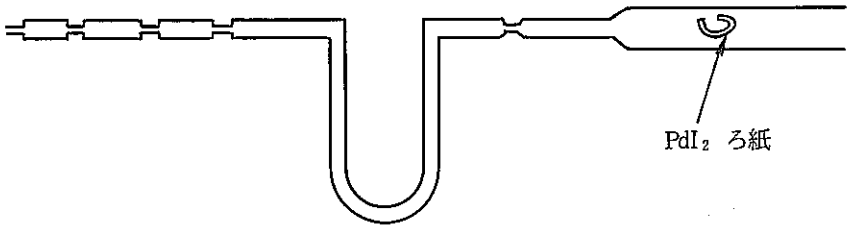


図1 熱分解ライン

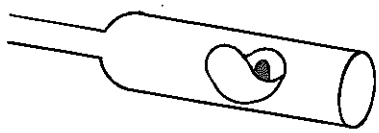


図2 PdI_2 ろ紙の充塡

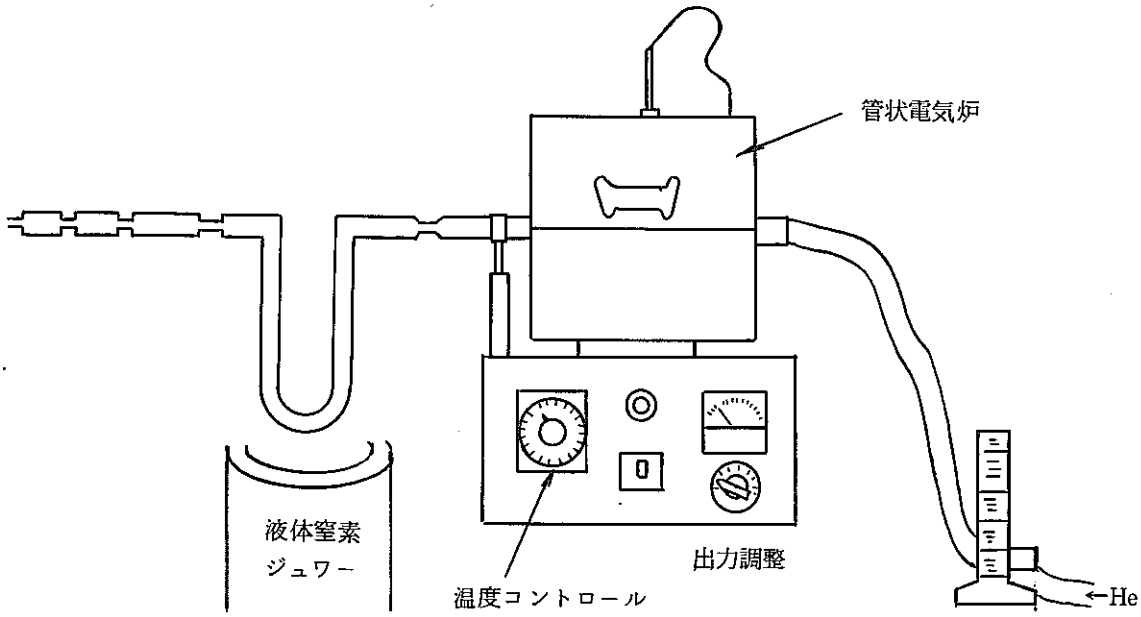


図3 熱分解装置

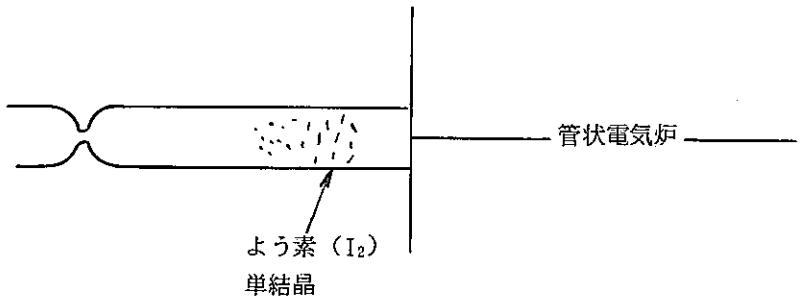


図4　よう素の析出

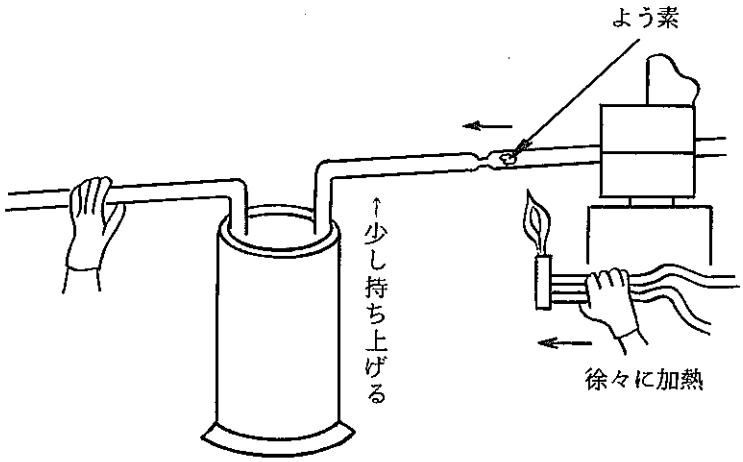


図5　析出よう素の移動

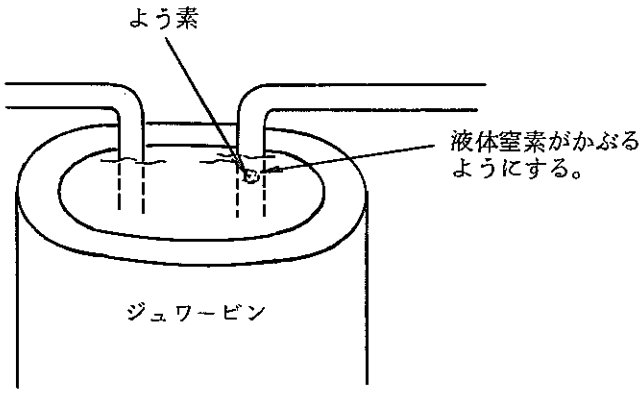


図6　よう素の固定

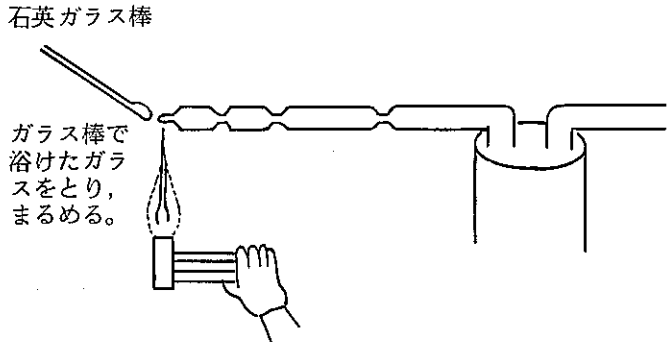


図7 端 の 溶 封

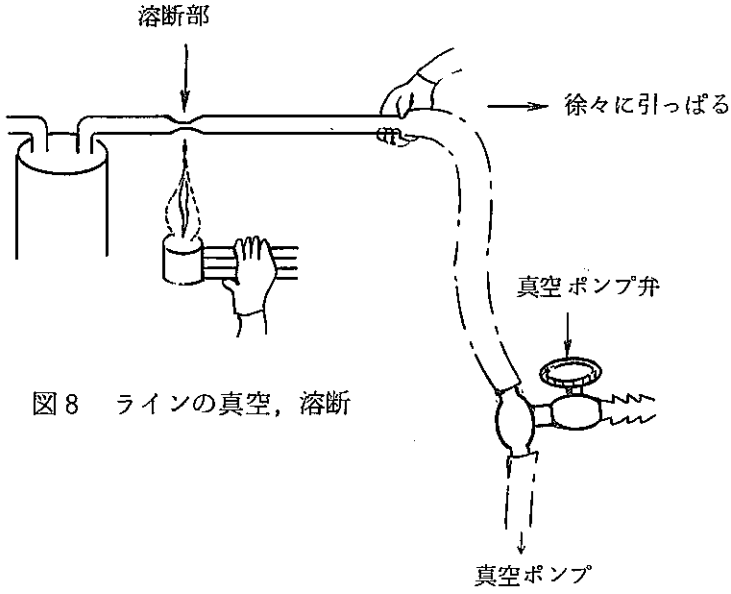


図8 ラインの真空，溶断

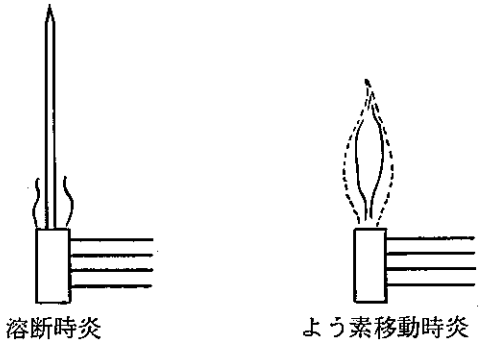


図9 バーナ炎の調整

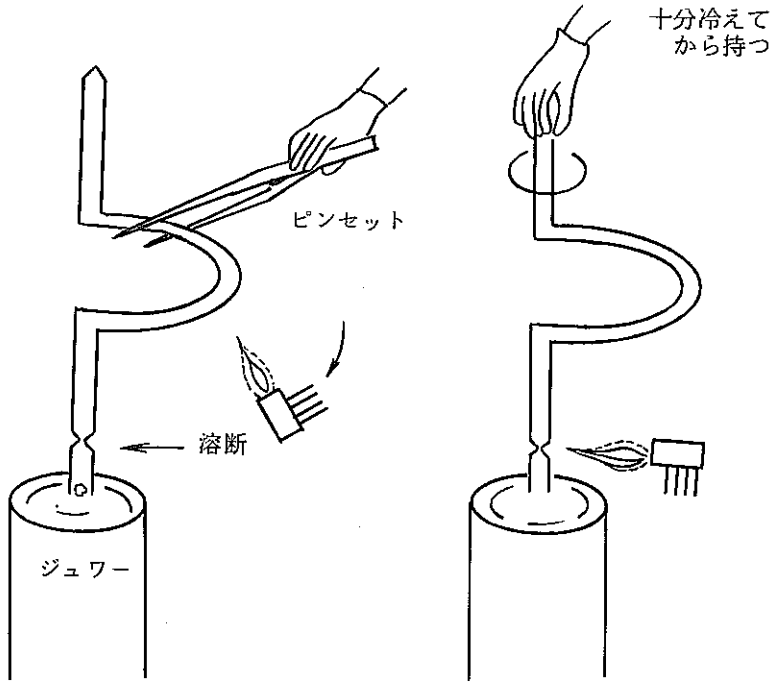


図10　よう素の移動および溶断箇所

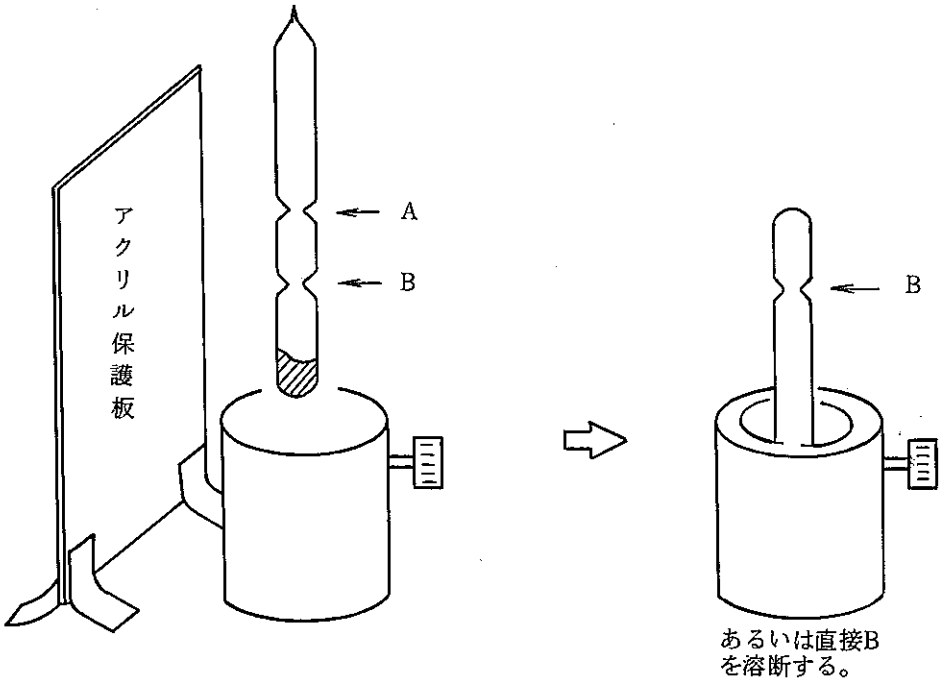


図11　アンプル作製溶断箇所

8. 工程図

石英熱分解ラインの加熱乾燥

PdI_2 の熱分解

- PdI_2 の装着
- PdI_2 の乾燥　He . 100 ℃　1 Hr
- ← LN_2　He 20～30 cc／min
- 熱分解　400 ℃ ↓ 600 ℃　1.5 Hr
- He 停止

アンプル作製

- 端の溶封
- ラインの減圧
- よう素の移動
- アンプル作製

土壌および海藻中の安定よう素の分析法（蒸留法）

1. 要　旨

試料を蒸留用フラスコにはかりとり，重クロム酸カリウム，硫酸を用いて有機物を分解し，よう素をよう素酸としたのち，過剰の重クロム酸を硫酸との加熱によって3価のクロムまで分解させる。放冷後硝酸ナトリウムと亜リン酸を加えて蒸留を行ない，留出よう素を水酸化ナトリウム溶液に吸収させpH調節を行ない，イオンメータ装置により電極電位を測り，含有よう素量を検量線または，標準添加法により定量する。

2. 適用範囲および精度

本法は畑土，水田土および海藻中の安定よう素の分析に適用する。

海藻1g乾，回収率100％の場合の検出限界は1μg／g乾である。

3. 試薬および装置

試　薬

1) 重クロム酸カリウム $K_2Cr_2O_7$

2) 硫酸 H_2SO_4

3) 硝酸ナトリウム $NaNO_3$

4) 亜リン酸溶液 H_3PO_3（50w／v％）

5) 酢酸緩衝液

硝酸カリウム100gを氷酢酸25mℓに加えて溶解し，これに水酸化ナトリウム溶液（10w／v％）を加えpH計を用いてpH5に調節し水を加えて1ℓとする。

6) 亜硫酸水 H_3SO_3（6％）

7) よう素イオン標準液（1gI／500mℓ）

ヨウ化カリウムKI（99.99）1.308gを正しくはかりとり水に溶かして500mℓのメスフラスコに移し入れ，水酸化ナトリウム溶液NaOH（10w／v％）2mℓを加える。この溶液を原液として100μg／mℓの標準液を調製する。

8) 水酸化ナトリウム溶液NaOH（10w／v％）

装　置

1) 蒸留用フラスコ（300mℓ）

2) よう素蒸留装置（図2参照）

3) 窒素ガス（N_2）

4) イオンメータ装置　オリオン社製901デジタル式

5) よう素電極　94－53型

6) 比較電極　90－01型

7) マグネチックスターラ

4. 安　全

試料の分解に濃硫酸を使用するので，身体に付着しないよう注意する。蒸留後の廃液はクロムを含んでいるので，水で薄めて水酸化ナトリウム溶液でクロムを水酸化物として分離し乾燥後一定の容器に保存する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 試料0.5～1gを蒸留用フラスコにはかりとる。	1) 採取量はよう素の含有量により加減する。
2) 重クロム酸カリウム5～10gと水約20mℓを加えよく混合する。	2) 有機物の含有量により$K_2Cr_2O_7$の添加量を加減する。 $K_2Cr_2O_7$の使用量は10gを越えない方が蒸留条件としてよい。
3) コマゴメピペットを用いて硫酸30mℓを徐々に加え十分混合して，サンドバス上で加熱分解する。	3) 硫酸の添加はフラスコを混ぜながら少量ずつ加える。
4) フラスコは時どき混ぜながら分解を行ない200～205℃で，過剰の重クロム酸の赤色がクロムの還元により緑色となるところまで加熱する。	4) 溶液が緑色になる迄加熱を続け，少量の硫酸でフラスコの内壁を洗う。温度計を用いる。 $\left(\begin{array}{l}2K_2Cr_2O_7+8H_2SO_4\rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3\\+2K_2SO_4+3O_2+8H_2O\end{array}\right)$
5) 分解完了後放冷し，水約20mℓと硝酸ナトリウム(0.2～0.3g)，亜リン酸溶液(50w／v%)5mℓを加え蒸留装置にセットする。	
6) 窒素ガスを50mℓ／min程度流し，マントルヒータのスイッチを入れ加熱する。	
7) 蒸留温度を徐々に上昇させ，約120～130℃でNO_2が発生する。このNO_2の褐色がなくなるまで十分に蒸留を行なう。通常蒸留は約20～30分程度で完了する。	7) 蒸留はフード内で行なう。留出液は約10mℓとすれば十分である。NO_2ガスが発生する時蒸留温度は急上昇する。
8) 蒸留用管を装置よりはずし，洗液は留出液に合併する。	8) 洗浄の際硫酸飛沫を身体に受けないよう注意する。

操　　作	備　　考
9) 試験管内の留出液を100mℓ ビーカ に洗い移す。	
10) 酢酸緩衝液10mℓ, 6%亜硫酸水 5mℓ をそれぞれ加える。	
11) pH計を用いてpHを5.0に調節したのち, 100mℓ メスフラスコ に洗い移し液量を規正して十分混ぜる。	11) pH調節は氷酢酸およびNaOH溶液(10w/v%)を用いる。
12) この溶液を前の100mℓビーカ に移し入れ回転子を入れる。	12) ビーカの水滴はとっておく。メスフラスコは洗浄しなくてよい。
13) マグネチックスターラーで回転しながら, イオンメータの電極電位を測り, 検量線または, 標準添加法により含有よう素量を求める。	13) 液温は一定にする。
14) 検量線の作成　図1参照	14) よう素標準溶液を段階的に100mℓのビーカにとり, 実試料測定の時その都度作成する。 低濃度のよう素標準溶液1μg/mℓは測定の都度新しく調製する。

6. 標準添加法による測定（オリオン社イオンメータ使用）

土壌中の安定よう素の分析法（アルカリ塩溶融法）（41・　・90・I・02（1986））の標準添加法による測定方法に準ずる。

7. 測定上の一般的注意事項

土壌中の安定よう素の分析法（アルカリ塩溶融法）（41・　・90・I・02（1986））の測定上の一般的注意事項に準ずる。

参考文献

1. JIS K 100（1979）
2. 亀谷勝昭，河上一美：植物中のヨウ素の定量分析化学　VO1，29 651～654（1980）
3. 武石稔，宮永尚武，並木篤，石田順一郎他：PNC N843 84−12（1985）
4. 並木篤，武石稔，石田順一郎，岩井誠：PNC N8430 86−01（1985）

8. 工程図

〔蒸留用フラスコ〕試　料　（0.5～1g）

← $K_2Cr_2O_7$　5～10g
← H_2O　20mℓ
← 6%H_2SO_4　30mℓ

加熱分解　（有機物分解）

クロム酸還元　（約205℃まで温度を上げる）

放冷

← H_2O　20mℓ
← $NaNO_3$　0.2～0.3g
← H_3PO_3溶液（50w/v%）5mℓ

蒸留装置

← 窒素ガス　50mℓ/min

加熱蒸留　吸収液 NaOH（10%）10mℓ

留出液　（約10mℓ）試験管30mℓ

100mℓ ビーカー

← 酢酸緩衝液　10mℓ
← 6%H_2SO_3　5mℓ

pH調整　pH＝5.0 { 氷酢酸 / NaOH溶液（10w/v%）

100mℓ メスフラスコ

液量規正　ふりまぜ

100mℓ ビーカー

測定　イオンメータ装置
マグネチックスターラで撹拌

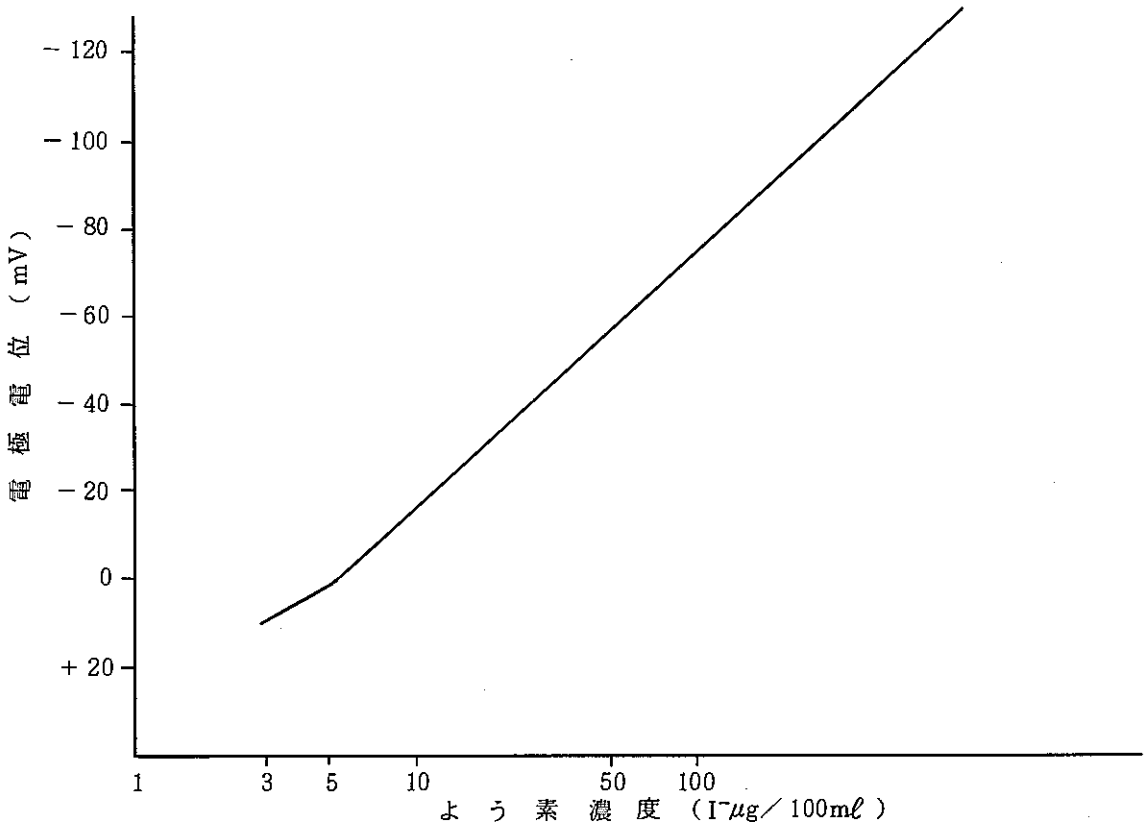
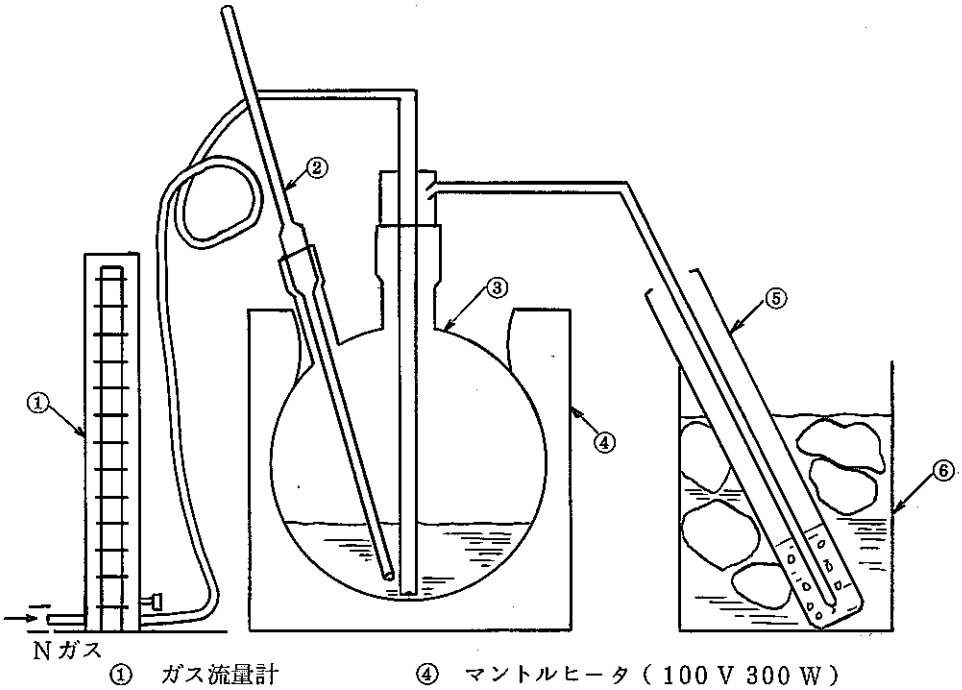


図1　よう素検量線



① ガス流量計　　④ マントルヒータ（100 V 300 W）
② 温度計（200 ℃）　　⑤ 試験管（30 mℓ）　NaOH（10 w／v %）
③ フラスコ（300 mℓ）　　⑥ 冷却水（氷冷却用）

図2　よう素蒸留装置

土壌および海藻中の安定よう素の分析法（炭酸アルカリ塩焙焼法）

1. 要　旨

試料を磁製るつぼにはかりとり，炭酸塩フラックスを加えて混合したのち電気炉内で焙焼する。焙焼物は水を加えて加温浸出してろ過洗浄する。ろ液は蒸発して過マンガン酸カリウム溶液を加えて酸化し，硫酸を加え酸性にする。これに酢酸緩衝液，亜硫酸水を加えpHを調整したのち，液量を一定容としてイオンメータ装置により電極電位を測り，含有よう素量を検量線または標準添加法により定量する。

2. 適用範囲および精度

本法は，表土，畑土等の土壌試料に適用できる。

土壌1g回収率100％の場合の検出限界は1～2μg／g乾である。

3. 試薬および装置

試　薬

1）炭酸アルカリ塩フラックス　炭酸カリウム：K_2CO_3　1
炭酸ナトリウム：Na_2CO_3　1
酸化マグネシウム：MgO　0.5
} 混合剤（重量比）

2）過マンガン酸カリウム溶液　$KMnO_4$（1w／v％）

3）硫酸　H_2SO_4（1＋1）

4）クエン酸アンモニウム溶液　$COONH_4 \cdot CH_2 \cdot C \cdot (OH) \cdot COOH \cdot CH_2 \cdot COONH_4$（10w／v％）

5）酢酸緩衝液

硝酸カリウム KNO_3：KNO_3 100gと氷酢酸（CH_3COOH）25mℓを水500mℓに加えて溶解し，これに水酸化ナトリウム溶液：NaOH（10w／v％）を加え，pH計を用いてpH 5に調節し水を加えて1ℓとする。

6）亜硫酸水　H_3SO_3（6％）

7）よう化イオン標準液（1g I／500mℓ）

ヨウ化カリウム KI：KI（99.99）1.308gを正しくはかりとり水に溶して500mℓのメスフラスコに移し入れ，水酸化ナトリウム溶液　NaOH（10w／v％）2mℓ加える。この溶液を原液として100μg／mℓ，1μg／mℓ，の標準液を調整する。

装　置

1）磁製るつぼ（30mℓ）

2) 電気炉

3) イオンメータ装置　オリオン社製 901，デジタル式

よう素電極　94 − 53型

比較電極　90 − 01型

4) マグネチックスターラ

4. 安　全

1) 硫酸（1＋1）を使用するので調製のときは，水をガラス棒でまぜながら硫酸を少量ずつ加えて作る。沸騰する位発熱するので十分注意する。実験台の上で調製すると，ビーカが破損した場合危険であるので，流し場で調製する。

2) 使用時には皮ふに付着しないよう注意する。
皮ふに付着した場合は直ちに多量の水で洗い流す。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 試料1gを30mℓ磁製るつぼにはかりとる。	1) 採取量はよう素の含有量により加減減する。
2) 炭酸アリカリ塩フラックス4gを試料の上にはかりとり十分混合したのち，その上にさらにフラックス1gで覆う。	2) フラックス1gで上面を平均して覆う。
3) るつぼを電気炉に入れ温度650～700℃で約90分間加熱する。	3) 800℃以上に温度を上げると，よう素が低目にでる。また，500℃以下では焙焼温度が不足でよう素は低値を示す。
4) 加熱後るつぼは放冷し，内容物を100mℓビーカに移し入れ，るつぼは水で洗浄して合併する。るつぼに焙焼物の一部が付着するので，水を約20mℓ加えて加温し塩類を溶解して前のビーカに合併する。	4) Mnを含有していると溶液が緑色を呈する。よう素の定量に影響しない。
5) ビーカは液量約60mℓ程度とし，約30分間加熱を続け，よう素を十分に浸出する。	5) 液量約40mℓになるまで十分浸出を行なう。
6) ミリポアろ紙（8μm, 47mmφ）で200mℓビーカにろ過洗浄し温水で十分に洗浄する。	6) 残渣は捨ててよい。1回の浸出操作でよう素は十分に浸出される。
7) ろ液は蒸発して約50mℓ程度とし，過マンガン	7) よう素をIO_3に酸化しておく。

操　　作	備　　考
酸カリウム溶液（1w／v％）を数滴加え，さらに加熱を続け約25～30mℓとする。	
8）放冷後硫酸（1＋1）5mℓを加え酸性にし振り混ぜたのち，クエン酸アンモニウム溶液（10w／v％）2mℓ，酢酸緩衝溶液10mℓ，亜硫酸水（6％）5mℓをそれぞれ加える。	8）クエン酸アンモニウム溶液は水酸化物の析出の抑制剤として加える。亜硫酸水はI^-の還元剤として加える。
9）酢酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを5.0に調節したのち，100mℓメスフラスコに洗い移し液量を規正し十分に混合する。	9）pH調節は酢酸およびNaOH溶液（10w／v％）を用いる。
10）この溶液を前の100mℓビーカに移し入れ回転子を入れる。	10）ビーカの水滴はとっておく。 メスフラスコは洗浄しない。
11）マグネチックスターラで回転しながら，イオンメータの電極を用いて電極電位を測り，検量線または，標準添加法により含有よう素量を求める。	
12）検量線の作成　図1参照	12）よう素標準溶液を濃度が段階的に異なるものを100mℓのビーカにとり，検量線は実試料測定の時その都度作成する。 低濃度のよう素標準溶液1μg／mℓは測定の都度調製する。

6. 標準添加法による測定

1) 試料中のよう素の予想濃度の約10倍の標準液を調製する。

2) 操作11)の要領で電位を測り記録する。(前者の電位)

3) 記録したのち標準溶液10mℓをサンプル液中に添加し，電位を記録する。(測定溶液が50mℓの場合は標準液の添加量は5mℓとする。)この電位を後者の電位とする。

4) 後者の電位から前者の電位を差引き△Eを得る。

5) 10%体積補正添加表(表1)から△Eに対応する値を選び出し，この値に添加標準液濃度を乗じれば，サンプル中のよう素含有量が求められる。

△Eを対応する値はオリオン社発行の説明等による。

計算例(液量100mℓ)

(1) 前者の電位(A) − 40 mv とする。

(2) 後者の電位(B) − 56 mv とする。

(3) (B) − (A) = − 16 mv

(4) △E = − 16 mv のとき 0.0952 (表より求める)

(5) 標準液のよう素量 300 μg／100mℓとすると

(6) 計算 0.0952 × 300 = 28.6 μg／g となる。

7. 測定上の一般的注意事項

1) 温 度

全てのサンプルと標準液は同じ温度にする。小さい温度変化でも測定誤差を生じることがある。

2) 電極のクリーニング

電極および比較電極は各測定ごとに蒸留水で洗浄し溶液の繰り越しを防ためにふき取る。

3) 撹 拌

測定中一定測度で溶液を撹拌すると電極の応答を速くさせることができる。マグネチックスターラの中には熱を発生して溶液の温度を変えることがある。そのような場合にはスターラとビーカの間にコルク等の断熱材を置く。

4) 接 地

装置は電位の安定を図るため必ず接地をとる。

5) ウオーミングアップ

測定前に必ずメータを1時間以上ウオーミングアップさせる。

参考文献

1. JIS K 0101 (1979)

2. 亀谷勝昭，河上一美：植物中のヨウ素の定量分析化学 Vol.29，651～654（1980）

8. 工程図

試　料 1 g　磁製るつぼ 30 mℓ
← フラックス 4 g
混　合
← フラックス 1 g（表面を覆う）
焙　焼　電気炉 650 ～ 700 ℃
（約 90 分間）
放　冷
100 mℓ ビーカ
← るつぼ水洗浄
加温浸出
ろ過洗浄　ミリポアろ紙（8 μm，47 mmφ）
ビーカ（200 mℓ）
残渣（すてる）　ろ液
蒸　発　50 mℓ 程度まで
← $KMnO_4$ 溶液（1 w／v %）数滴
酸　化　液量約 30 mℓ まで蒸発
放　冷
← H_2SO_4（1 ＋ 1）5 mℓ
ふりまぜ　CO_2 を追出す
← クエン酸アンモニウム溶液　2 mℓ
← 酢酸緩衝液　10 mℓ
← 亜硫酸水（6 %）　5 mℓ
pH 調整　pH = 5.0 { CH_3COOH / NaOH（10 w／v %）
100 mℓ メスフラスコ
液量規正　ふりまぜ
100 mℓ ビーカー
測　定　イオンメータ装置
マグネチックスターラで撹拌

表1 10%体積補正添加表

known addition table, values for Q vs. ΔE
at 25°C for 10 ml added to 100 ml

ΔE	Q	ΔE	Q	ΔE	Q	ΔE	Q
-5.0	0.297	-10.0	0.160	-20.0	0.0716	-30.0	0.0394
5.1	0.293	10.2	0.157	20.2	0.0707	30.2	0.0390
5.2	0.288	10.4	0.154	20.4	0.0698	30.4	0.0386
5.3	0.284	10.6	0.151	20.6	0.0689	30.6	0.0382
5.4	0.280	10.8	0.148	20.8	0.0680	30.8	0.0378
5.5	0.276	11.0	0.145	21.0	0.0671	31.0	0.0374
5.6	0.272	11.2	0.143	21.2	0.0662	31.2	0.0370
5.7	0.268	11.4	0.140	21.4	0.0654	31.4	0.0366
5.8	0.264	11.6	0.137	21.6	0.0645	31.6	0.0362
5.9	0.260	11.8	0.135	21.8	0.0637	31.8	0.0358
6.0	0.257	12.0	0.133	22.0	0.0629	32.0	0.0354
6.1	0.253	12.2	0.130	22.2	0.0621	32.2	0.0351
6.2	0.250	12.4	0.128	22.4	0.0613	32.4	0.0347
6.3	0.247	12.6	0.126	22.6	0.0606	32.6	0.0343
6.4	0.243	12.8	0.123	22.8	0.0598	32.8	0.0340
6.5	0.240	13.0	0.121	23.0	0.0591	33.0	0.0336
6.6	0.237	13.2	0.119	23.2	0.0584	33.2	0.0333
6.7	0.234	13.4	0.117	23.4	0.0576	33.4	0.0329
6.8	0.231	13.6	0.115	23.6	0.0569	33.6	0.0326
6.9	0.228	13.8	0.113	23.8	0.0563	33.8	0.0323
7.0	0.225	14.0	0.112	24.0	0.0556	34.0	0.0319
7.1	0.222	14.2	0.110	24.2	0.0549	34.2	0.0316
7.2	0.219	14.4	0.108	24.4	0.0543	34.4	0.0313
7.3	0.217	14.6	0.106	24.6	0.0536	34.6	0.0310
7.4	0.214	14.8	0.105	24.8	0.0530	34.8	0.0307
7.5	0.212	15.0	0.103	25.0	0.0523	35.0	0.0304
7.6	0.209	15.2	0.1013	25.2	0.0517	36.0	0.0289
7.7	0.207	15.4	0.0997	25.4	0.0511	37.0	0.0275
7.8	0.204	15.6	0.0982	25.6	0.0505	38.0	0.0261
7.9	0.202	15.8	0.0967	25.8	0.0499	39.0	0.0249
8.0	0.199	16.0	0.0952	26.0	0.0494	40.0	0.0237
8.1	0.197	16.2	0.0938	26.2	0.0488	41.0	0.0226
8.2	0.195	16.4	0.0924	26.4	0.0482	42.0	0.0216
8.3	0.193	16.6	0.0910	26.6	0.0477	43.0	0.0206
8.4	0.190	16.8	0.0897	26.8	0.0471	44.0	0.0196
8.5	0.188	17.0	0.0884	27.0	0.0466	45.0	0.0187
8.6	0.186	17.2	0.0871	27.2	0.0461	46.0	0.0179
8.7	0.184	17.4	0.0858	27.4	0.0456	47.0	0.0171
8.8	0.182	17.6	0.0846	27.6	0.0450	48.0	0.0163
8.9	0.180	17.8	0.0834	27.8	0.0445	49.0	0.0156
9.0	0.178	18.0	0.0822	28.0	0.0440	50.0	0.0149
9.1	0.176	18.2	0.0811	28.2	0.0435	51.0	0.0143
9.2	0.174	18.4	0.0799	28.4	0.0431	52.0	0.0137
9.3	0.173	18.6	0.0788	28.6	0.0426	53.0	0.0131
9.4	0.171	18.8	0.0777	28.8	0.0421	54.0	0.0125
9.5	0.169	19.0	0.0767	29.0	0.0417	55.0	0.0120
9.6	0.167	19.2	0.0756	29.2	0.0412	56.0	0.0115
9.7	0.165	19.4	0.0746	29.4	0.0408	57.0	0.0110
9.8	0.164	19.6	0.0736	29.6	0.0403	58.0	0.0105
9.9	0.162	19.8	0.0726	29.8	0.0399	59.0	0.0101

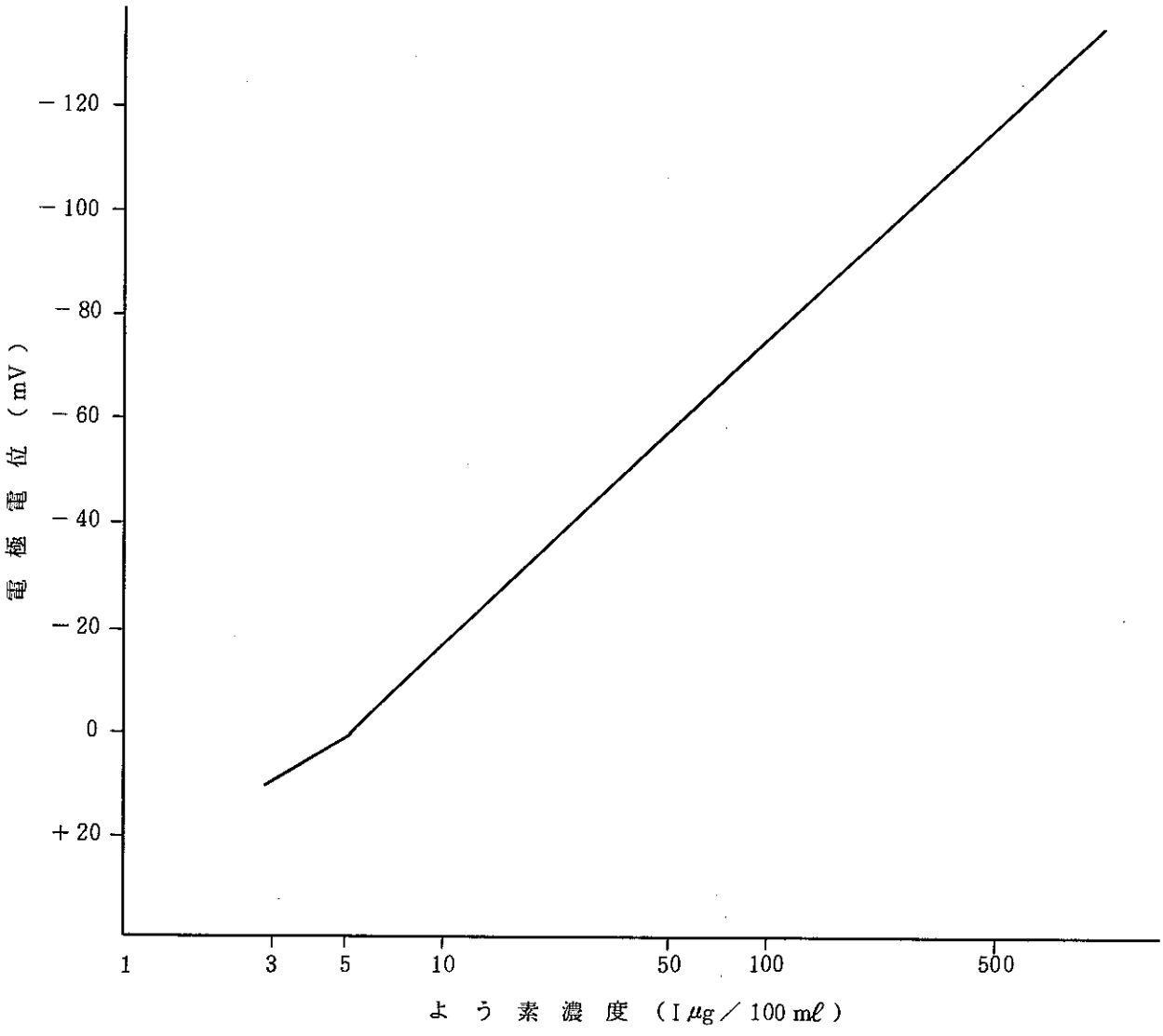


図1　よう素検量線

河川水の採取法

1. 要 旨

河岸から長柄のついたひしゃくにより表面水を採取する。

2. 採取に要する器具

1) サンプリング用ひしゃく
2) ポリエチレン瓶 : 5ℓ, 500mℓ
3) ロート
4) 温度計
5) 硝 酸

3. 採 取 量

1) 全β放射能用　　5ℓ
2) ^{3}H測定用　　500mℓ
3) 塩素測定用　　500mℓ

4. 採取場所

河岸より採取する。

5. 安 全

1) 採取のさい，河岸より足をすべらし川に転落しないよう十分注意すること。
2) 硝酸使用の際には手等人体に触れないように注意して使用すること。
3) 試料採取場所への移動および，試料の運搬等，車の運転には，十分注意し交通事故等のないように注意すること。

6. 作業手順

1) 河岸からサンプリング用ひしゃくと，ロートを用いて表面水を採取し，5ℓポリエチレン瓶と500mℓポリエチレン瓶に入れる。温度計により水温を測定し，所定の記録用紙に記録する。
2) ポリエチレン瓶に，採取年月日，採取場所を明記する。
3) 5ℓポリエチレン瓶に硝酸10mℓを入れ，500mℓポリエチレン瓶には入れない。

5ℓポリエチレン瓶は全β放射能，500 mℓポリエチレン瓶は，^{3}Hおよび塩素測定用試料として用いる。

河川水中の全β放射能測定法

本法は「飲料水・原水中の全β放射能測定法」(41・221・58・BETA・01 (1986))に準ずるものとする。

河川水中の^{3}H分析法

本法は「雨水中の^{3}H分析法」（41・222・57・H3・01（1986））に準ずるものとする。

河底土の採取および前処理法

1. 要 旨

長柄のついた採泥器（ひしゃく）を用い，河岸より採取する。

2. 採取に要する器具

1) 採泥器（ひしゃく）
2) 移植ごて
3) ビニール袋 295 mm × 220 mm

3. 前処理に要する器具

1) 天秤：最大秤量 5 kg，感量 0.1 g 程度
2) 土壌乾燥器
3) 磁製皿：直径約 20 cm
4) ふるい：目の開きが 2 mm
5) プラスチック製試料容器

4. 採 取 量

1 回 1 点につき 1 ～ 2 kg

5. 採取場所

河川の岸より採取する。

6. 安 全

1) 足をすべらし川に転落しないよう十分注意する。
2) 試料のふるい分けの際は，粉塵を吸入しないように，フード内で行う。
3) 試料採取場所への移動および試料の運搬等，車の運転には，十分注意し交通事故等のないように注意すること。

7. 作業手順

1) 河川の岸より，採泥器を用いて河底をさらう。
2) 水を切ってから移植ごてで，採泥器から泥をビニール袋に入れて密封し，採取場所，日付を明記する。

3) 試料を磁製皿に入れ，湿重量を 0.1 グラム単位まで秤量し，所定の記録用紙に記録する。

4) 土壌専用乾燥器（70℃）で完全に乾燥する。（4日位）

5) 乾重量を測定： 0.1 グラム単位まで秤量し記録する。

6) 試料を2mmのふるいでふるい分け，2mm以下を分析用試料とする。

7) ラベリング： あらかじめ定めた容器に分析用試料を入れ，試料番号，採取年月日，採取点等を明記したラベルを容器の側面に貼付する。

8) 試料の保存： 保存試料は定められた保存棚に収納する。

河底土中の全β放射能測定法

本法は「表土中の全β放射能測定法」（41・226・58・BETA・01（1986））に準ずるものとする。

河底土および土壌中のウラン分析法（ＴＢＰ抽出法）

1. 要　旨

試料中のウランを硝酸で浸出し，TBP－キシレン溶液でウランを抽出する。抽出されたウランを炭酸アンモニウム溶液で水相に逆抽出し，蒸発乾固後，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線自動解析装置で定量する。

2. 適用範囲

本法は，土壌中のウランの分析に適用する。B. G 0.008 cpm．計数時間80,000秒，計数効率25％，分析回収率60％の場合，B.G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は0.05 pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試　薬

1）^{232}U標準溶液：　2 dpm／mℓ（正確に1mℓ電着し，当該検出器で測定し壊変率を求めておく。）

2）硝　酸 HNO_3：硝酸，硝酸（1＋1），硝酸（1＋4）

3）塩　酸 HCℓ　：塩酸（7＋3）

4）過塩素酸 $HC\ell O_4$（60％）

5）アンモニア水 NH_4OH：アンモニア水（1＋1）

6）逆抽出液　炭酸アンモニウム－アンモニア混合溶液 $(NH_4)_2CO_3-NH_4OH$　：　炭酸アンモニウム10gを水100mℓに溶かし，アンモニア水33mℓを加え水で200mℓにする。

7）リン酸三ブチル－キシレン溶液〔$CH_3(CH_2)_3O]_3PO-C_6H_4(CH_3)_2$：TBP 30mℓにキシレン70mℓを加えよく振り混ぜる。

8）チモールブル指示薬：チモールブル100mgをアルコール100mℓに溶解する。

9）硫酸 H_2SO_4　：　硫酸（1＋19）

器　具

1）振とう器：100mℓ分液ロート用

2）電着セル：図1

3）電 着 板：厚さ1mm，直径24.5mmのステンレス板（SUS－316）

4）電着装置

5）α線自動解析装置

6）電熱器

4. 安 全

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

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 乾燥試料5gを磁製るつぼにとり電気炉で550℃4時間灰化する。	1) 有機質の多い試料では，さらに数時間焼く。
2) 200mℓビーカに移し，水で湿したのち^{232}U標準溶液を正確に0.5mℓ加える。るつぼは，硝酸で洗浄し洗液はビーカに入れる。硝酸50mℓを加え砂浴上で30分間加熱浸出する。	2) 時計皿で蓋をして浸出する。
3) グラスファイバろ紙（GA−100，45mmφ）を取り付けた分離型ろ過器でろ過する。ろ紙上の残渣を温硝酸（1＋4）で洗浄する。残渣は捨てる。	3) ろ過は，浸出液が温かいうちに行なう。熱硝酸の飛散に注意する。
4) ろ液は，200mℓビーカに集め，乾固直前まで加温濃縮する。硝酸（1＋1）で溶解し100mℓ分液ロートに移す。ビーカは硝酸（1＋1）で洗浄し，洗液は，母液に合わせる。	
5) 分液ロートにTBP−キシレン溶液15mℓを加え，5分間振とうしてウランを抽出する。	5) 振とう器に掛ける前に手で軽く振り，コックを開いてロート内のガスを抜く。
6) 水相を別の分液ロートに移し，新たにTBP−キシレン溶液15mℓを加え，5分間振とうする。水相は捨て，有機相は，先の有機相に合わせる。	
7) 有機相に硝酸（1＋1）30mℓを加え，3分間振とうし，静置後水相は捨てる。この操作を2回行なう。	
8) 有機相に塩酸（7＋3）30mℓを加え，3分間振とうし，静置後水相は捨てる。この操作を3〜4回行なう。	
9) 有機相に逆抽出液を25mℓ加え，軽く振とうし，発生する炭酸ガスを抜く。5分間振とうし，ウランを水相に逆抽出する。静置後水相は100mℓビーカに受ける。逆抽出は2回行ない，水相はビーカの母液に合わせる。	9) 炭酸ガスの発生が見られなくなってから振とう器にかける。

操　　作	備　　考
有機相は捨てる。	
10) 逆抽出液を蒸発乾固する。	10) アンモニウム塩が析出するが，加熱して昇華させる。
11) 過塩素酸1mℓを加え，白煙を生じなくなるまで加熱する。	11) 過塩素酸は可燃物と接触すると発火の危険があるので取扱いに注意すること。
12) 硝酸（1＋19）10mℓを加え，加温溶解し，チモールブル指示薬を1滴滴下する。	
13) 指示薬のピンク色が黄色に変色するまでアンモニア水（1＋1）を滴下し，さらに撹拌しながら硫酸（1＋19）を滴下して薄い赤色を呈するようにする。	13) この操作で溶液のpHが約2となる。
14) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカは水で洗い，洗液も加える。 白金電極の先が電着液につかるようにし，電着装置にセットする。DC1Aで2時間以上通電する。	14) 電着セルを図1に示す。
15) 2滴のアンモニア水（1＋1）を滴下し，さらに1分間通電したのち電着を終える。 セルの内側をよく洗浄し，電着板をとり出す。	
16) 電着板をよく水洗いし，乾燥後電熱器上で5分間焼付ける。	
17) 電着試料は，シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	17) 測定・解析は，α線自動解析装置取扱いマニュアルに従う。

6. 計 算

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

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

$$R = \frac{\frac{S_2}{t_s} - \frac{B_2}{t_b}}{\frac{E}{100} \cdot K} \cdot 100$$

ここで,

C : $^{234+238}$U 放射能濃度（pCi／kg・乾）

σC : $^{234+238}$U 放射能濃度の誤差（1σ）

K : スパイクしたU－232量（dpm）

σk : スパイクしたU－232量の誤差

t_s : 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U－234チャンネル計数値プラスU－238計数値（counts）

S_2 : 試料測定におけるU－232チャンネル計数値（counts）

B_1 : B.G測定におけるU－234チャンネル計数値プラスU－238計数値（counts）

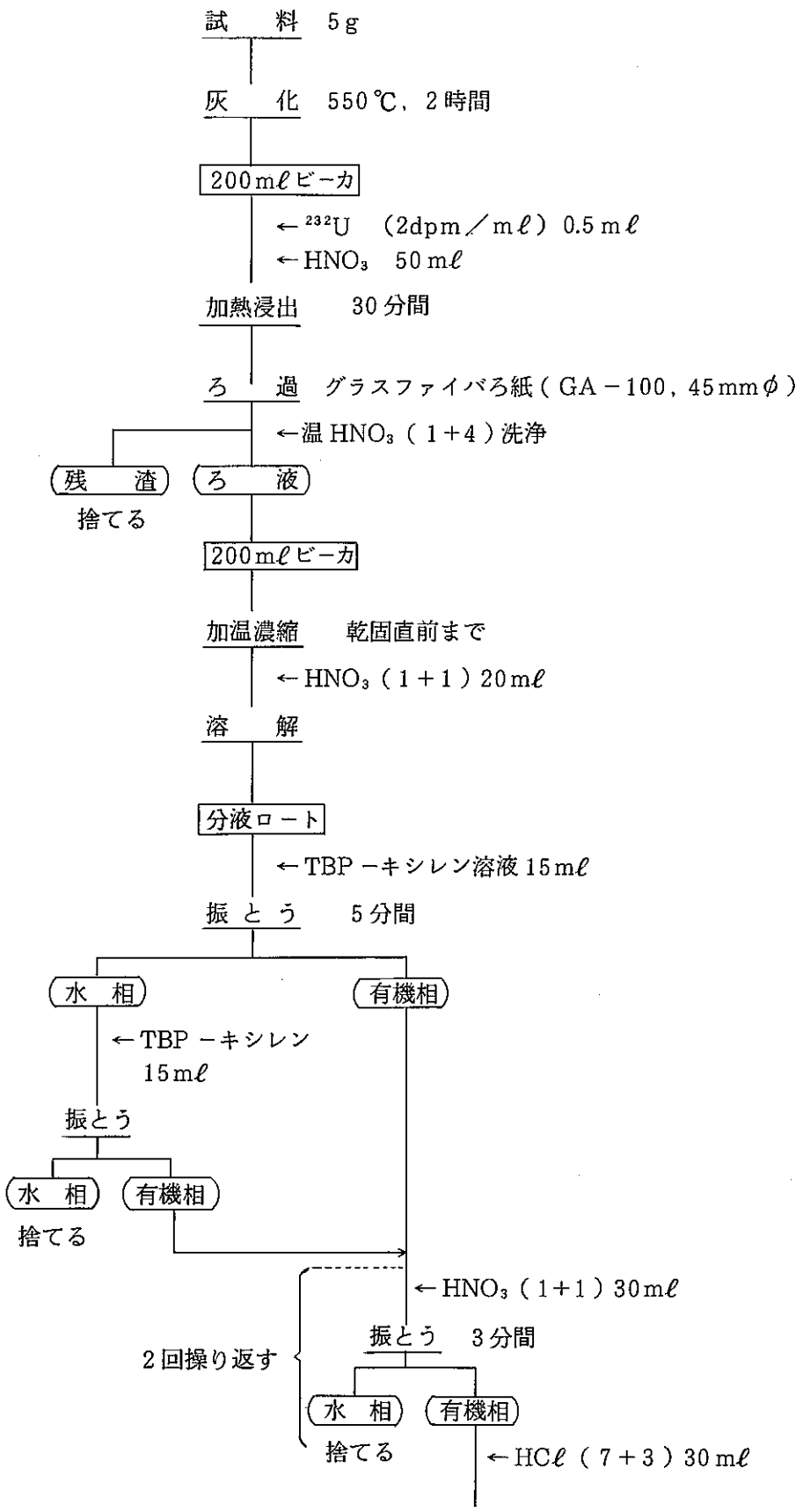
B_2 : B.G測定におけるU－232チャンネル計数値（counts）

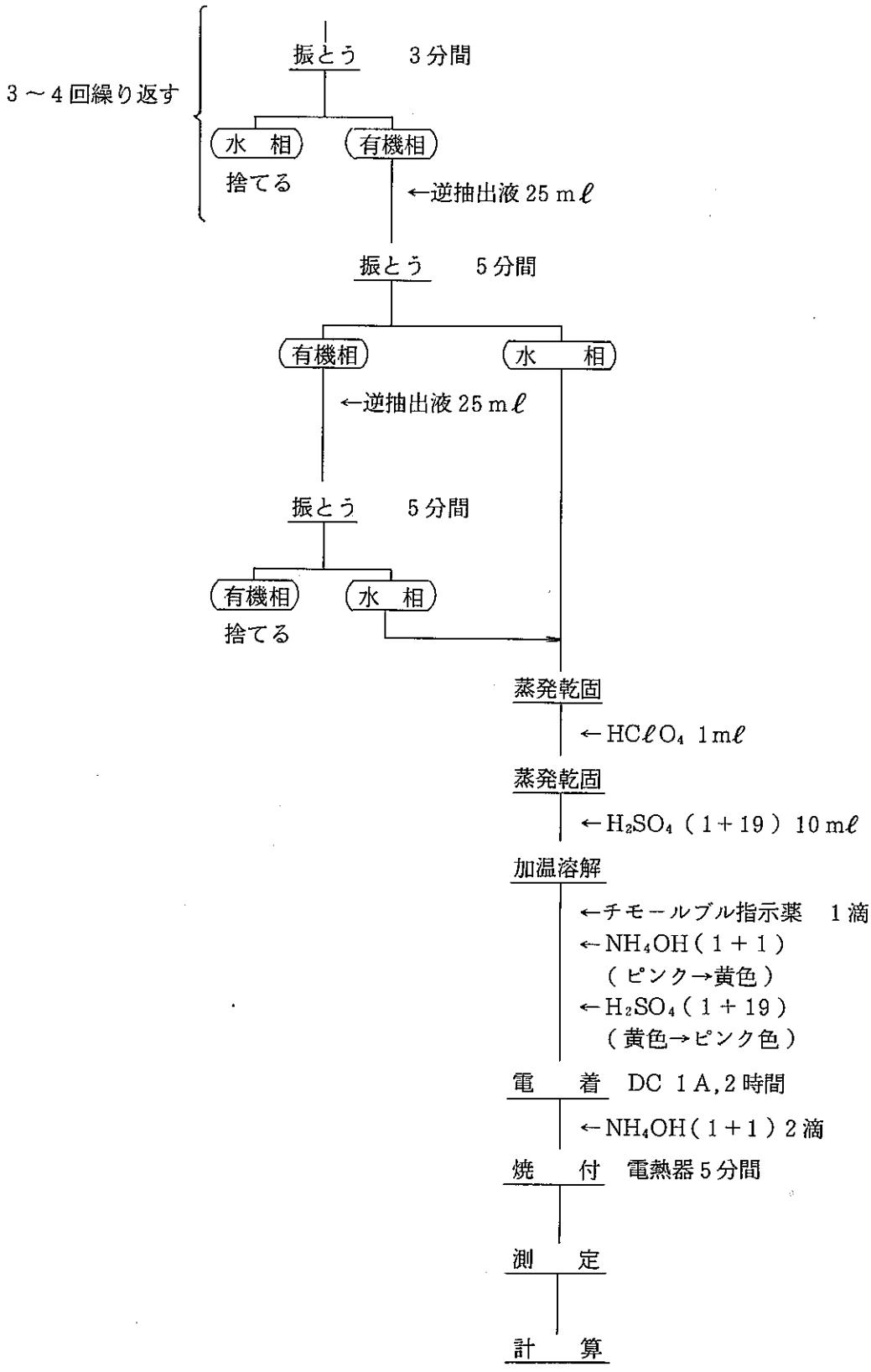
R : 回収率（%）

E : 計数効率（%）

W : 供試量（kg・乾）

7. 工程図


試　料　5g
灰　化　550℃，2時間
200mℓビーカ
←^{232}U　(2dpm／mℓ) 0.5mℓ
←HNO_3　50mℓ
加熱浸出　30分間
ろ　過　グラスファイバろ紙(GA－100，45mmφ)
←温HNO_3(1＋4)洗浄
残　渣
捨てる
ろ　液
200mℓビーカ
加温濃縮　乾固直前まで
←HNO_3(1＋1)20mℓ
溶　解
分液ロート
←TBP－キシレン溶液15mℓ
振とう　5分間
水　相
有機相
←TBP－キシレン
15mℓ
振とう
水　相
有機相
捨てる
←HNO_3(1＋1)30mℓ
振とう　3分間
2回操り返す
水　相
有機相
捨てる
←HCℓ(7＋3)30mℓ


3～4回繰り返す
振とう　3分間
水　相
有機相
捨てる
←逆抽出液 25 mℓ
振とう　5分間
有機相
水　相
←逆抽出液 25 mℓ
振とう　5分間
有機相
水　相
捨てる
蒸発乾固
←HCℓO₄ 1mℓ
蒸発乾固
←H₂SO₄（1＋19）10 mℓ
加温溶解
←チモールブル指示薬　1滴
←NH₄OH（1＋1）
（ピンク→黄色）
←H₂SO₄（1＋19）
（黄色→ピンク色）
電　着　DC 1A,2時間
←NH₄OH（1＋1）2滴
焼　付　電熱器5分間
測　定
計　算

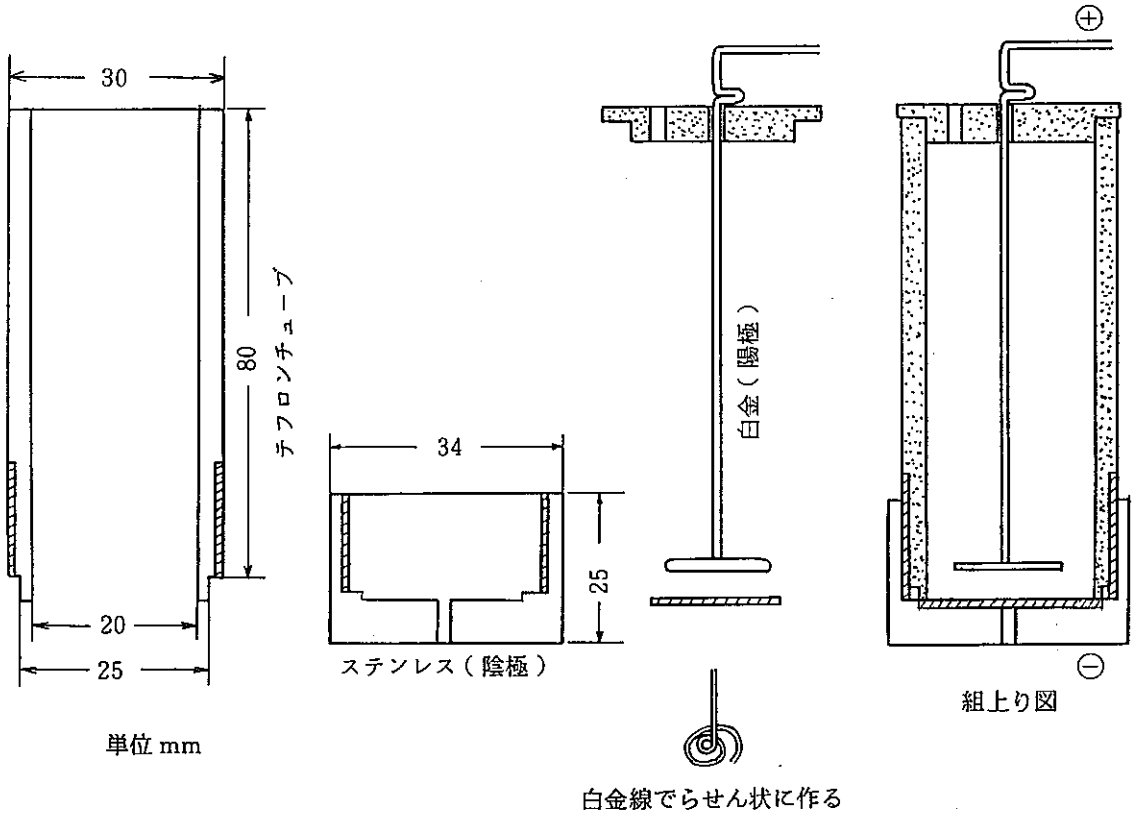

30
80
テフロンチューブ
20
25
単位 mm
34
25
ステンレス（陰極）
白金（陽極）
白金線でらせん状に作る
⊕
⊖
組上り図

図1 電 着 セ ル

海 洋 環 境

海水および海岸水の採取法

1. 要 旨

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

2. 採取に要する器具・薬品

1) 水中ポンプ： 海水を多量に採取する時に使用する。
2) バケツ
3) ロート
4) ポリエチレン瓶： 20ℓ，5ℓ，500mℓ
5) 温度計
6) 硝酸

3. 採 取 量

1) 全β放射能測定用	5ℓ
2) γ線スペクトロメトリ用	20ℓ
3) Sr化学分析用	20ℓ
4) Ru化学分析用	20ℓ
5) Ce化学分析用	20ℓ
6) Pu，Am，の系統化学分析用	100ℓ
7) 詳細影響調査用	20ℓ
8) ^{3}H測定用	500mℓ
9) 塩素量の測定用	500mℓ

4. 安 全

1) 船上作業の際には，甲板上の機械で損傷したり，海中に落下しないように十分注意して行うこと。海岸水採取では波にさらわれないように注意すること。硝酸使用の際には，手等人体に触れないように注意して使用すること。
2) 試料採取場所への移動および試料の運搬等，車の運転には十分注意し交通事故等のないようにすること。

5. 作業手順

1) 六分儀またはレーダーで採取点の位置ぎめを行う。（沖合海水）

2) バケツ，ロート，ポリエチレン瓶を海水で洗浄する。

3) ポリエチレン瓶に海水を採取し，水温を測定して記録用紙に記録する。

4) ポリエチレン瓶に採取年月日，採取場所を明記する。

5) 硝酸を20ℓ につき100mℓ入れよく振り混ぜる。

（注）^{3}H測定用，塩素量測定用ポリエチレン瓶には硝酸を入れない。

6) 海岸水採取の際は，砂，ゴミ等ができるだけ入らないように採水する。

海水中の全β放射能測定法

1. 要　旨

本法には鉄バリウム共沈法と硫化コバルト共沈法とがある。

それぞれの特長としては，鉄バリウム共沈法は核分裂生成物を効率的に共沈でき，また硫化コバルト共沈法は海水にコバルトを担体として加え塩基性で硫化コバルトを共沈させる方法で，^{59}Fe，^{60}Co，^{65}Zn，^{106}Ruなどを有効に共沈できる。東海事業所では前記の特長から鉄バリウム共沈法を用いているが，方法として両者を記す。

試料からのβ線をエネルギー区分なしに測定し，U_3O_8標準線源の放射能との比較により，試料中の放射能を〔pCi／ℓ〕単位で示す方法である。

2. 適用範囲

本法は海水中の全β分析に適用する。B.G 1 cpm，測定時間200分，計数効率30％の場合，B.G 計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は0.5 pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試　薬

1) 鉄担体溶液（Fe 10mg／mℓ）：鉄アンモニウム明ばん$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 86.3gを溶かし，1ℓにする。
2) バリウム担体溶液（Ba 10mg／mℓ）：塩化バリウム$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 17.8gを水にとかし1ℓにする。
3) コバルト担体溶液（Co 10mg／mℓ）：塩化コバルト$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 4.04gを水にとかし塩酸1mℓを加え，100mℓにする。
4) チオアセトアミド溶液：チオアセトアミド4.0gを水にとかし，100mℓにする。
5) 塩化アンモニウム NH_4Cl
6) アンモニア水（1＋1）
7) U_3O_8標準線源（2″φ，およそ500dpm程度）

装　置

1) 低バックグラウンド放射能測定装置
2) 吸引ろ過器：図1
3) ステンレス製試料皿（2″φ）
4) 乾燥器
5) サンドバス

4. 安 全

1) ガラス器具を取り扱うときは，破損による怪我等に注意する。

2) サンドバスを使用の際には，火傷をしないように注意する。皮手袋を着用する。

3) アンモニアを使用の際，吸入しないようにする。

5. 分析操作

イ) 鉄バリウム共沈法

操　　作	備　　考
1) 海水試料2ℓを3ℓビーカに入れ，鉄担体溶液1mℓ，バリウム担体溶液1mℓを加える。	
2) 塩化アンモニウム4～5gを加え溶解し，時計皿でふたをしてサンドバス上で60～70℃に加熱する。	
3) アンモニア水を加え中和し，サンドバスの温度を下げ4～5時間，加温熟成する。	3) pH約7～8
4) 放冷後，図1に示すろ過器を用い，メンブランフィルタ（3.0 μm，47mmφ）でろ過する。	
5) ビーカ，フィルタホルダに付着した沈殿を水で洗浄する。	
6) ろ紙をはずし，沈殿を傷つけないようにステンレス板2枚にはさみ（図2参照）乾燥器で乾燥する。	6) ろ紙がそるのを防ぐため。
7) ろ紙を測定用試料皿に移し，デシケータ中で放冷したのち，低バックグラウンド放射能測定装置で50分間ずつ5回計測する。	7) あらかじめ，空の試料皿を用い，自然計数を50分ずつ5回計測する。
8) 標準線源を10分間ずつ5回測定し，計数効率を求める。	

ロ) 硫化コバルト共沈法

操　　作	備　　考
1) 1ℓ以上の海水を採取後，直ちにメンブランフィルタ（0.45 μm，47mmφ）でろ過し，ポリエチレン瓶に移して塩酸1mℓを加える。	
2) 試料1ℓを2ℓのビーカに移し，ポリエチレン瓶を80mℓの塩酸（1＋3）で洗浄する。洗液はビーカに加える。	

操　　作	備　　考
3) コバルト担体溶液1mℓを加え煮沸する。 4) アンモニア水(1＋1)を加えて，pHを9.7に調整しチオアセトアミド溶液30mℓを加え撹拌したのち，90～95℃で2時間，加温熟成する。 5) 試料をメンブランフィルタ(0.45μm，24mmφ)で吸引ろ過し，アンモニア水(1＋100)数mℓで洗浄する。 6) ろ紙をはずし，沈殿を傷つけないように測定用試料皿に移し，赤外線ランプ下で乾燥する。 7) 放冷後，低バックグラウンド放射能測定装置で50分間ずつ5回計測する。 8) 標準線源を10分間ずつ5回測定し，計数効率を求める。	7) あらかじめ空の試料皿を用い自然計数を50分ずつ5回計測する。

6. 計 算

$$C = \left(\frac{S_1}{t_{S1}} - \frac{B}{t_b}\right) \times \frac{100}{E} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{W}$$

$$\sigma C = \sqrt{\frac{S_1}{t_{S1}^2} + \frac{B}{t_b^2}} \times \frac{100}{E} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{W}$$

ここで,

C ： 全β放射能濃度（pCi／ℓ）

σC ： Cの標準偏差（1σ）

S_1 ： 試料のカウント数

B ： バックグラウンドのカウント数

t_{S1} ： S_1の計数時間

t_b ： Bの計数時間

W ： 供試料（ℓ）

E ： 計数効率（%）

計数効率は次式によって算出する。

$$E = \frac{\left(\frac{S_2}{t_{S2}} - \frac{B}{t_b}\right)}{K} \times 100$$

K ： 比較試料（KCℓ）の壊変率（dpm）（＝0.9×（KCℓのmg数））

S_2 ： 比較試料のカウント数

t_{S2} ： S_2の計数時間（分）

7. 文 献

"全ベータ放射能測定法" 科学技術庁

8. 工程図

イ) 鉄バリウム共沈法

海水試料　2ℓ

3ℓビーカ

← 鉄担体溶液　1mℓ

← バリウム担体溶液　1mℓ

← $NH_4C\ell$　4～5g

加温　60～70℃

← NH_4OH

pH調整　pH 7～8

沈殿

加温熟成　4時間程度

放冷　室温

ろ過　メンブランフィルタ(3μm, 47mmφ)

← 水で洗浄

沈殿　ろ紙をOリング状ステンレス板にはさむ

乾燥　乾燥器, 80℃

測定

ロ) 硫化コバルト共沈法

海水試料　1 ℓ

ろ　過　メンブランフィルタ (0.45 μm , 47 mmφ)

ポリエチレン瓶

←HCℓ　1 mℓ

←HCℓ (1＋3) 洗浄　80 mℓ

2 ℓビーカ

←コバルト担体溶液　1 mℓ

煮　沸

←NH_4OH (1＋1)

pH 調整　pH 9.7

←チオアセトアミド　30 mℓ

沈　殿

加温熟成　90 ～ 95 ℃　2 時間

ろ　過　メンブランフィルタ (0.45 μm , 24 mmφ)

沈　殿

←NH_4OH (1＋100) 洗浄　数 mℓ

乾　燥　赤外線ランプ

測　定

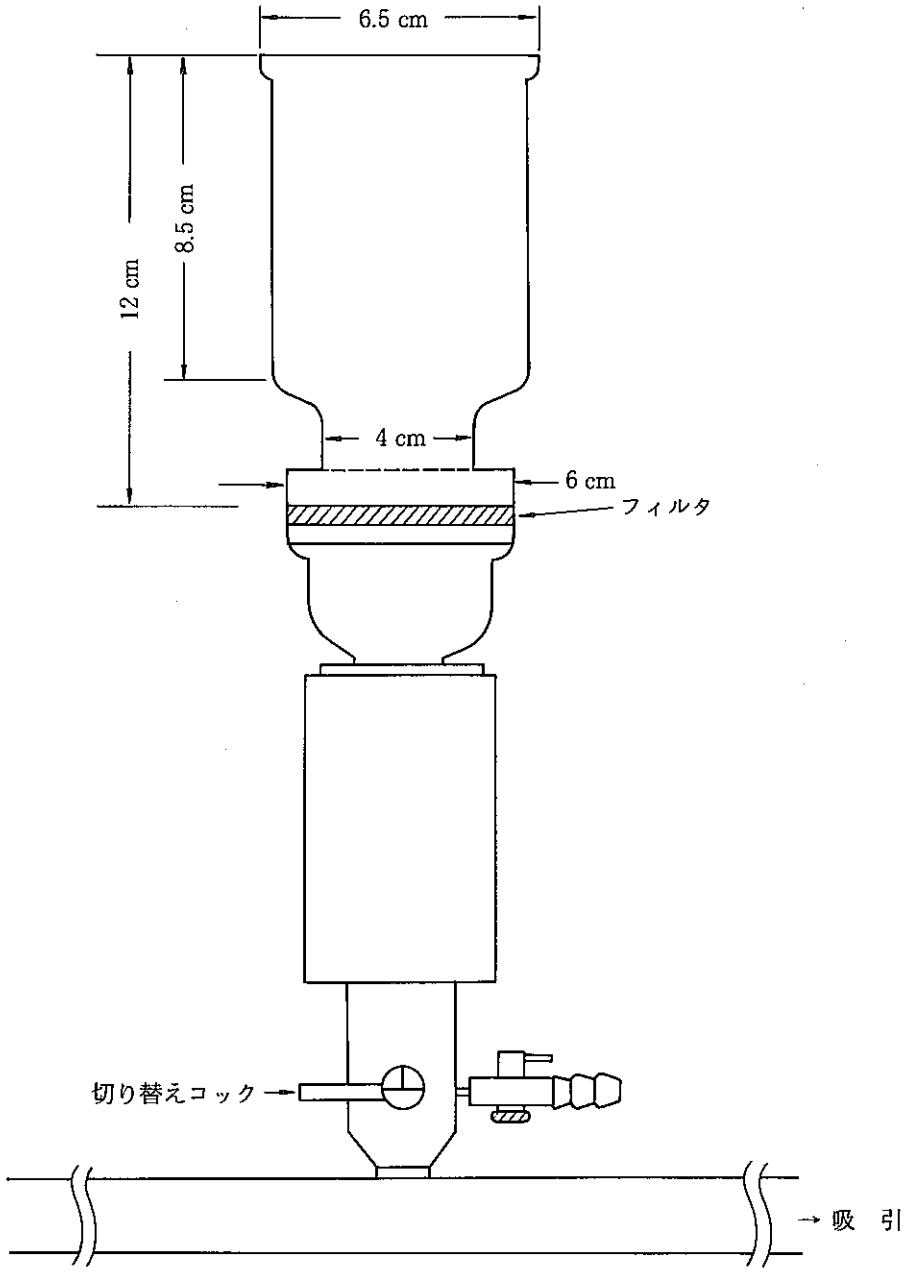


図1 ろ 過 器

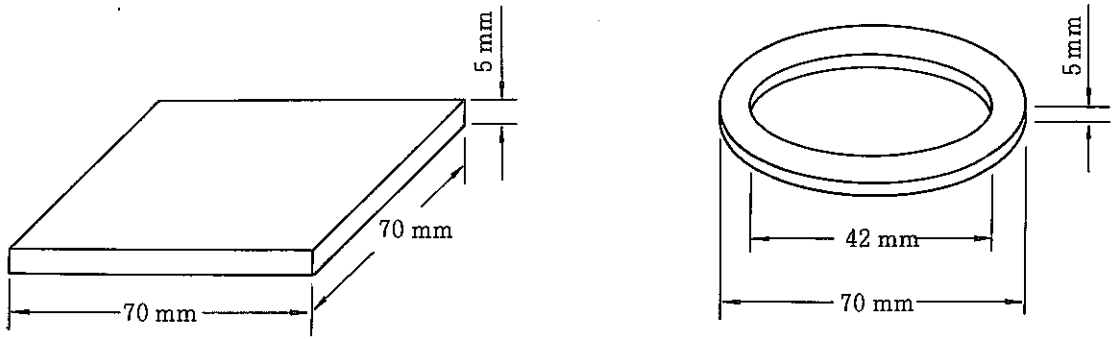


図2 ス テ ン レ ス 板

海水中の^{3}H分析法

本法は「雨水中の^{3}H分析法」(41・222・57・H3・01 (1986))に準ずるものとする。

海水中の ^{90}Sr分析法

1. 要 旨

海水試料から，シュウ酸塩としてCaおよびSrを捕集する。次にクロム酸バリウムの沈殿を作ることによってラジウムを除去したのち，炭酸塩として精製し，Y^{3+}，La^{3+}，Fe^{3+} を加えてスカベンジし10～14日保存する。この溶液にY担体を加え，生成した^{90}Yをミルキングして，シュウ酸イットリウム（$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$）沈殿として$\beta^-$ 線計測を行い，^{90}Srを定量する。

2. 適用範囲

本法は海水中の^{90}Srの分析に適用する。B. G 1 cpm，計数時間100分，計数効率40％，分析回収率60％の場合，B. G計数の3倍を検出限界とすると検出限界値は1 pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試 薬

1) Sr担体溶液（0.1 g Sr／mℓ）：硝酸ストロンチウム$Sr(NO_3)_2$ 243.94 gを0.3 M硝酸で溶解して1000 mℓにする。

2) Ba担体溶液（10 mg Ba／mℓ）：結晶塩化バリウム$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 17.8 gを0.5 M塩酸で溶解して1000 mℓにする。

3) Y担体溶液（10 mg Y／mℓ）：塩化イットリウム$YCl_3 \cdot 6H_2O$ 6.894 gを0.2 M塩酸に溶解して正確に200 mℓにする。なお，この塩化イットリウムは無放射能の試薬であること。

4) La担体溶液（10 mg La／mℓ）：硝酸ランタン$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 31.2 gを0.5 M硝酸で溶解して100 mℓにする。

5) Fe担体溶液（20 mg Fe／mℓ）：結晶塩化第2鉄$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 96.8 gを0.5 M塩酸で溶解して1000 mℓにする。

6) 6 M酢酸アンモニウム溶液：酢酸アンモニウムCH_3COONH_4 462.5 gを水で溶解して1000 mℓにする。

7) 1％炭酸アンモニウム溶液：炭酸アンモニウム$(NH_4)_2CO_3$ 10 gを水で溶解して1000 mℓにする。

8) 0.6％酢酸アンモニウム溶液：酢酸アンモニウムCH_3COONH_4 6 gを水で溶解して1000 mℓにする。

9) 0.1％シュウ酸アンモニウム溶液：シュウ酸アンモニウム$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 1 gを水で溶解して1000 mℓにする。

10) 1.5Mクロム酸カリウム溶液：クロム酸カリウム K_2CrO_4 291.3gを水に溶解して1000mℓにする。

11) アンモニア水 NH_4OH：アンモニア水，アンモニア水（1＋100）

12) 塩化アンモニウム $NH_4Cℓ$

13) 水酸化ナトリウム NaOH：50％

14) 炭酸ナトリウム Na_2CO_3

15) 硝　酸 HNO_3

16) 塩酸HCℓ：塩酸，塩酸（1＋1）

17) シュウ酸 $H_2C_2O_4$

18) 過酸化水素水 H_2O_2（30％）

19) 炭酸アンモニウム NH_4CO_3

装　置

1) 低バックグラウンド放射能測定装置

2) pHメータ

3) 原子吸光分析装置

4) 電気炉：自動制御式1000℃用

5) アスピレータ

6) ガラスフィルタ（26G－4）

4. 安　全

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

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 海水20ℓをタンクに取りSr担体溶液10mℓを加えたのち，50％水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを10.5に調整する。 2) 炭酸ナトリウム200gを加え，十分撹拌して炭酸塩の沈殿を生成させたのち，一晩放置する。上澄みを捨て，沈殿を10ℓビーカに移す。約3時間加温熟成したのち上澄みをデカンテーションにより除く。 3) 沈殿はガラスフィルタ（26G－4）でろ過し，	

操　　作	備　　考
1％炭酸アンモニウム溶液で3回洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。 沈殿を3ℓビーカに移し，ガラスフィルタに残った沈殿は塩酸50mℓで溶解したのち，水で3回洗浄する。洗液は3ℓビーカに合わせる。	
4) 水を加えて液量を2ℓにし，加温しながら塩酸を少量ずつ加えて炭酸塩を溶解する。	4) 沈殿の量に応じて塩酸の量を調整する。
5) シュウ酸150gを加え，アンモニア水でpHを4.2に調整してシュウ酸塩の沈殿を生成する。沈殿は3～5時間加温熟成後一晩放置する。	
6) 沈殿をメンブランフィルタ（8μm，47mmφ）でろ過し，0.1％シュウ酸アンモニウム溶液で3回洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	
7) 沈殿をろ紙ごと磁製るつぼに入れ，砂浴上で乾燥後，電気炉で600℃，3時間焼く。	7) 沈殿量が多いときは3～5時間焼く。
8) 放冷後沈殿を1ℓコニカルビーカに移し，少量の水で沈殿を湿めらせたのち，硝酸を少量ずつ滴下して溶解する。	8) 沈殿量に応じて硝酸の量を調整する。
9) 磁製るつぼに硝酸10mℓを加え，加温溶解し1ℓコニカルビーカに合わせる。磁製るつぼを水で洗浄し，洗液も1ℓコニカルビーカに合わせる。	
10) Fe担体溶液5mℓと水を加え全量を400mℓとしたのち，煮沸して炭酸ガスを完全に追い出す。	
11) 撹拌しながらアンモニア水を少量ずつ加え，水酸化物の沈殿を生成する。沈殿は約10分加温熟成する。	11) 煮沸後，急に撹拌すると突沸するので静かに撹拌してから少量ずつアンモニア水を加える。
12) 沈殿をろ紙（5A，15cmφ）でろ過し，温アンモニア水（1+100）で3回洗浄する。ろ液，洗液は1ℓビーカに受け，沈殿は捨てる。	
13) ろ液を十分に撹拌してから砂浴上で煮沸したのち，Ba担体溶液4mℓ，6M酢酸アンモニウム4mℓを加え，水で全量を700mℓにする。	13) シュウ酸塩の量に応じてBa担体溶液，6M酢酸アンモニウム溶液の量を調整する。
14) 放冷後アンモニア水と6M酢酸溶液で，pHを5.0に調整する。	
15) 溶液を約60℃まで加温し，撹拌しながら1.5Mクロム酸カリウム溶液を2mℓ加え，クロム酸バ	15) シュウ酸塩の量に応じて1.5Mクロム酸カリウム溶液の量を調整する。

操　　作	備　　考
リウムの沈殿ができるまでガラス棒で撹拌する。沈殿は3～5時間加温熟成する。	
16) 沈殿をメンブランフィルタ(0.45μm, 47mmφ)でろ過し, 0.6%酢酸アンモニウム溶液で3回洗浄する。ろ液, 洗液は2ℓビーカに受け, 沈殿は捨てる。	
17) ろ液に水を加え全量を1500mℓにし, 水酸化ナトリウム14gと炭酸アンモニウム100gを加え, ガラス棒で撹拌して炭酸塩の沈殿を生成する。沈殿は3～5時間加温熟成する。	
18) 沈殿をガラスフィルタ(26G-4)でろ過し, 1%炭酸アンモニウム溶液で3回洗浄する。ろ液, 洗液は捨てる。	
19) 沈殿を硝酸で溶解し, 1ℓコニカルビーカに入れる。ガラスフィルタは水で3回洗浄し, 洗液も1ℓコニカルビーカに合わせる。	19) 沈殿の量に応じて硝酸の量を調整する。硝酸は, 時計皿で覆うようにして少量ずつ加える。
20) 溶液を砂浴上で400mℓまで濃縮する。	
21) 過酸化水素水を1～2滴加えクロム酸を還元したのち, La 1.0mℓ, Y 1.0mℓ, Fe 4mℓの各担体溶液を加え, 煮沸してからアンモニア水を加えて水酸化物の沈殿を生成する。沈殿は約10分加温熟成後, ろ紙(5A, 15cmφ)でろ過し, 温アンモニア水(1+100)で3回洗浄する。ろ液, 洗液は, 1ℓコニカルビーカに受け沈殿は捨てる。	21) イ)煮沸後, 急に撹拌すると突沸するので静かに撹拌してから少量ずつアンモニア水を加える。 ロ)ろ液が濁っている場合は, 溶液を硝酸酸性に戻したのちFe担体溶液のみを加え, 21)の操作を繰り返す。
22) ろ液をよく撹拌してから砂浴上で約250mℓまで濃縮し, アンモニアを追い出す。放冷後, 硝酸14mℓ, Y担体溶液1mℓを加え500mℓメスフラスコに移し水を加えて500mℓにする。	
23) よく撹拌したのちメスフラスコより1mℓを100mℓフラスコに取り, 水を加えて100mℓに希釈し原子吸光分析用の試料とする。	
24) 500mℓメスフラスコ中の試料は10～14日間保存する。	24) $^{90}Sr-^{90}Y$が放射平衡に達するまで保存する。
25) 試料を1ℓコニカルビーカに移し, 塩化アンモニウム20gを加え煮沸して炭酸ガスを追い出したのち, アンモニア水を加え水酸化イットリウムの	

操　　作	備　　考
沈殿を生成する。沈殿は約10分加温熟成する。	
26) 沈殿をメンブランフィルタ(0.45 μm, 47mmφ)でろ過し，温アンモニア水(1+100)で3回洗浄する。ろ液，洗液は1ℓコニカルビーカに受ける。	26) この時刻を記録しておく。^{90}Yの減衰の開始時刻である。 ろ液は再測定用として濃縮したのち硝酸10mℓを加え元の500mℓメスフラスコに戻し保存する。
27) 沈殿を温塩酸(1+1) 15mℓで溶解し,温水でろ紙を十分洗浄する。ろ液は25)の1ℓコニカルビーカに受ける。 水300mℓ，塩化アンモニウム20gを加え煮沸して炭酸ガスを追い出したのち，アンモニア水を加えて再び水酸化イットリウムの沈殿を生成する。沈殿は約10分加温熟成する。	
28) 沈殿をろ紙(5A，15cmφ)でろ過し，温アンモニア水(1+100)で3回洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	
29) 沈殿を温塩酸(1+1) 15mℓで溶解し，温水でろ紙を3回洗浄する。溶液，洗液は27)の1ℓコニカルビーカに受ける。	
30) 溶液を200mℓビーカに移し，シュウ酸2gを加え溶解する。	
31) アンモニア水を加えてpHを1.5に調整し，シュウ酸イットリウムの沈殿を生成する。沈殿は約1時間加温熟成する。	
32) ろ過棒を用い沈殿をメンブランフィルタ(0.45μm，24mmφ)でろ過し，水で1回洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	32) 放射能測定皿とメンブランフィルタの重量をあらかじめ秤っておく。
33) 沈殿は放射能測定皿にろ紙ごと移し，赤外線ランプで乾燥する。完全に乾燥させたのち，秤量し，ろ紙，放射能測定皿の重量を差し引いて沈殿の重量を求める。	
34) Y担体の回収率を重量法あるいはICP法より求める。	34) 重量法の場合：試料重量を秤り回収率を求める。 $\text{Y回収率}(\%) = \dfrac{\text{Y量(mg)}}{33.96(\text{mg}) \times 0.998} \times 100$

操　　作	備　　考
	ICP法の場合：放射能測定終了後塩酸4mℓでシュウ酸イットリウム沈殿を溶解する。100mℓメスフラスコに移し，水を加え標線に合せる。ICPを用いY量を測定する。 $Y回収率(\%) = \frac{Y量(mg)}{10\ (mg) \times 0.998} \times 100$
35) 試料を低バックグラウンド放射能測定装置で測定する。	
36) 操作23)で分取した試料液を原子吸光分析法で測定しSrの回収率を求める。	36) 原子吸光測定装置の条件 波　　長：460.7nm 光源電流：10mA 燃料ガス：アセチレン3.5ℓ/min 空気17ℓ/min
37) 6.計算に従い^{90}Sr量を求める。	

6. 計　算

$$C=\left(\frac{N_s}{t_s}-\frac{N_b}{t_b}\right)\times\frac{100}{E}\times\frac{100}{R}\times\frac{1}{2.22}\times\frac{D_1}{D_2}\times\frac{1}{W}\times\frac{1}{0.998}$$

$$\sigma C=\sqrt{\frac{N_s}{t_s^2}+\frac{N_b}{t_b^2}}\times\frac{100}{E}\times\frac{100}{R}\times\frac{1}{2.22}\times\frac{D_1}{D_2}\times\frac{1}{W}\times\frac{1}{0.998}$$

ここで

C ：^{90}Sr 放射能濃度（pCi／ℓ）

σC：Cの標準偏差（1σ）

N_s：試料の計数値

N_b：バックグラウンドの計数値

t_s：試料の計測時間（分）

t_b：バックグラウンドの計測時間（分）

E ：測定器の計数効率（％）

R ：回収率（％）＝ $\dfrac{\text{原子吸光による全Sr回収量(g)}}{\text{担体Sr量(g)}+\text{試料中安定Sr量(g)}}$ ×Y担体回収率（％）

D_1：計測時間中の減衰補正

D_2：Y分離後測定開始までの減衰補正

W ：供試量（ℓ）

7. 文　献

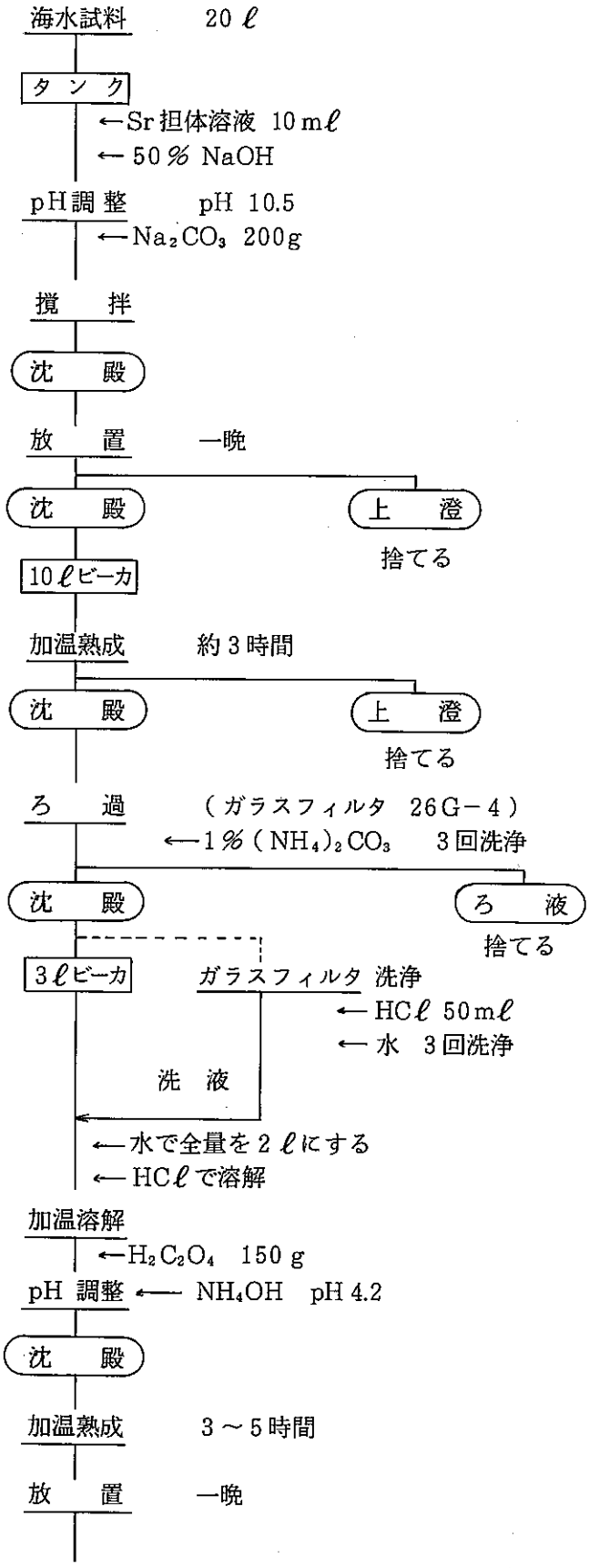
放射性ストロンチウム分析法　科学技術庁　1983年

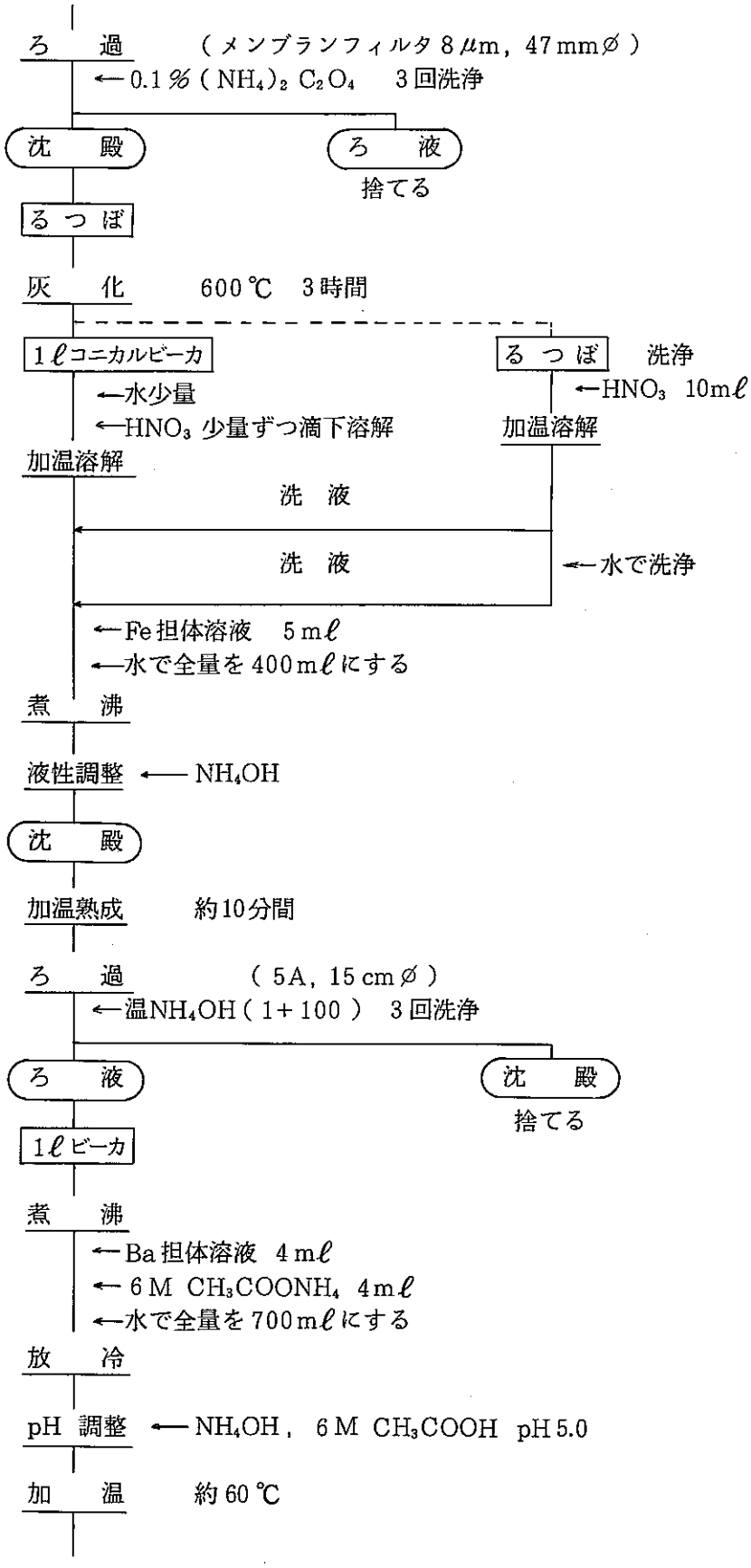
^{89}Srの分析は次の文献に従うものとする。

HASL－300 “Procedures Manual” NYO－4700（1972）

E－Sr－02－01～02

8. 工程図


海水試料 20 ℓ
タンク
←Sr担体溶液 10 mℓ
← 50 % NaOH
pH調整 pH 10.5
←Na_2CO_3 200g
撹拌
沈殿
放置 一晩
沈殿
上澄
捨てる
10ℓビーカ
加温熟成 約3時間
沈殿
上澄
捨てる
ろ過 (ガラスフィルタ 26G−4)
←1 % $(NH_4)_2CO_3$ 3回洗浄
沈殿
ろ液
捨てる
3ℓビーカ
ガラスフィルタ 洗浄
← HCℓ 50 mℓ
← 水 3回洗浄
洗液
←水で全量を2ℓにする
← HCℓで溶解
加温溶解
←$H_2C_2O_4$ 150 g
pH 調整 ← NH_4OH pH 4.2
沈殿
加温熟成 3〜5時間
放置 一晩


ろ　過　（メンブランフィルタ 8 μm，47 mmφ）
←0.1％ $(NH_4)_2C_2O_4$　3回洗浄
沈　殿
ろ　液
捨てる
るつぼ
灰　化　600℃　3時間
1ℓコニカルビーカ
るつぼ　洗浄
←水少量
←HNO_3 少量ずつ滴下溶解
←HNO_3 10mℓ
加温溶解
加温溶解
洗　液
洗　液
←水で洗浄
←Fe担体溶液　5mℓ
←水で全量を400mℓにする
煮　沸
液性調整 ← NH_4OH
沈　殿
加温熟成　約10分間
ろ　過　（5A，15 cmφ）
←温NH_4OH（1+100）　3回洗浄
ろ　液
沈　殿
捨てる
1ℓビーカ
煮　沸
←Ba担体溶液　4mℓ
← 6M CH_3COONH_4　4mℓ
←水で全量を700mℓにする
放　冷
pH 調整 ← NH_4OH，6M CH_3COOH　pH 5.0
加　温　約60℃

←1.5 M K_2CrO_4 2mℓ

撹　拌　ガラス棒

沈　殿

加温熟成　3～5時間

ろ　過　(メンブランフィルタ 0.45 μm, 47mmφ)

←0.6% CH_3COONH_4 3回洗浄

ろ　液

沈　殿　捨てる

2ℓビーカ

←水で全量を1500mℓにする

←NaOH 14g

←$(NH_4)_2CO_3$ 100g

撹　拌　ガラス棒

沈　殿

加温熟成　3～5時間

ろ　過　(ガラスフィルタ 26G−4)

←1% $(NH_4)_2CO_3$ 3回洗浄

沈　殿

←HNO_3 時計皿をする

ろ　液　捨てる

溶　解

ガラスフィルタ　洗浄

←水 3回洗浄

洗　液

1ℓコニカルビーカ

濃　縮　400mℓまで

←H_2O_2 1～2滴

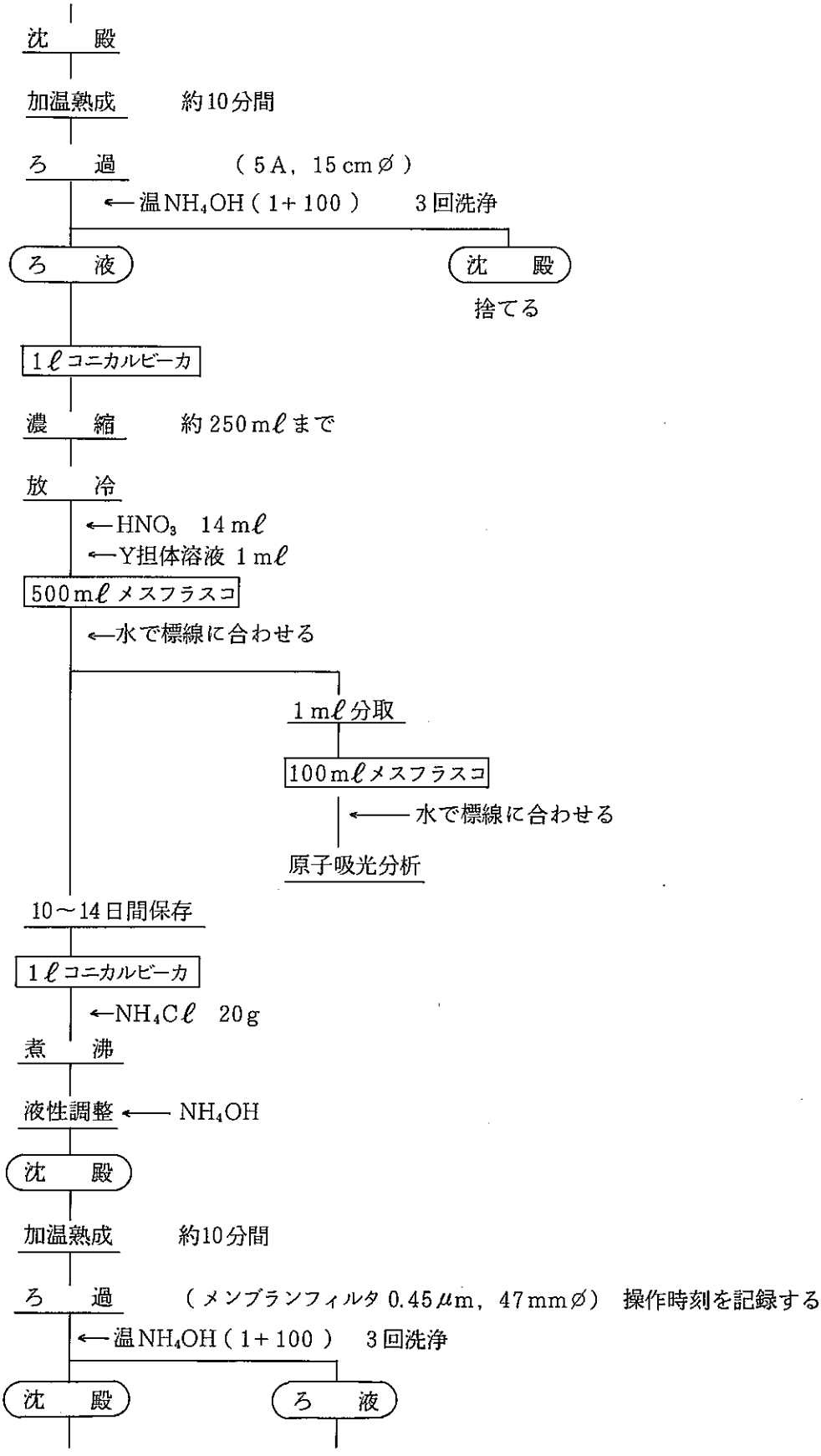
←La 担体溶液 1mℓ

←Y 〃 1mℓ

←Fe 〃 4mℓ

煮　沸

液性調整 ← NH_4OH


沈　殿
加温熟成　約10分間
ろ　過　(5A, 15 cmφ)
←温NH4OH(1+100)　3回洗浄
ろ　液
沈　殿
捨てる
1ℓコニカルビーカ
濃　縮　約250mℓまで
放　冷
←HNO3　14mℓ
←Y担体溶液 1mℓ
500mℓメスフラスコ
←水で標線に合わせる
1mℓ分取
100mℓメスフラスコ
←水で標線に合わせる
原子吸光分析
10～14日間保存
1ℓコニカルビーカ
←NH4Cℓ　20g
煮　沸
液性調整 ← NH4OH
沈　殿
加温熟成　約10分間
ろ　過　(メンブランフィルタ 0.45μm, 47mmφ)　操作時刻を記録する
←温NH4OH(1+100)　3回洗浄
沈　殿
ろ　液

←温HCℓ(1+1) 15mℓで溶解
←温水 洗浄
溶 解
1ℓコニカルビーカ
←水 300mℓ
←$NH_4Cℓ$ 20g
煮 沸
液性調整 ← NH_4OH
沈 殿
加温熟成 約10分間
ろ 過 (5A, 15cmφ)
←温 NH_4OH(1+100) 3回洗浄
沈 殿
ろ 液 捨てる
←温HCℓ(1+1) 15mℓで溶解
←温水 3回洗浄
溶 解
1ℓコニカルビーカ
200mℓビーカ
←$H_2C_2O_4$ 2g
pH 調整 ← NH_4OH pH 1.5
沈 殿
加温熟成 約1時間
ろ 過 (既知重量メンブランフィルタ 0.45μm, 24mmφ)
←水1回洗浄
沈 殿
ろ 液 捨てる
乾 燥
秤 量
放射能測定

濃 縮
←HNO_3 10mℓ
放 冷
500mℓメスフラスコ
保 存 再測定用

海水中の^{95}Zr−^{95}Nb分析法

1. 要 旨

本法は海水中の^{95}ZrおよびNbをTBP−キシレン混液を用いた溶媒抽出法および陰イオン交換法により分離したのち，マンデル酸ジルコニウムおよびタンニン酸ニオブ沈殿とし，900℃で灰化し，ZrO_2およびNb_2O_5としてその放射能を低バックグラウンド放射能測定装置で測定，定量する方法である。

2. 適用範囲

本法は海水中の^{95}Zrおよび^{95}Nbの分析に適用する。B.G 1 cpm，計数時間100分，計数効率20％，分析回収率60％の場合，B. G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は2 pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試 薬

1) Zr担体溶液（20mg／mℓ）：7.066 gの$ZrOCℓ_2 \cdot 8H_2O$（オキシ塩化ジルコニウム）を正確に重量測定し，50mℓの塩酸（1＋15）に溶解し，水で正確に100mℓにする。この溶液1mℓは，ZrO_2の形で27.016 mgに相当する。

2) Nb担体溶液（10mg／mℓ）：2.624 gの$K_8Nb_6O_{19} \cdot 16H_2O$（ニオブ酸カリウム）を200mℓの水に溶解する。ほとんど沸騰するまで加熱し，加熱と撹拌を続けながら，ゆっくり15mℓの硝酸を加える。遠心分離管に移して遠心分離し，上澄みを捨て沈殿を熱硝酸アンモニウム溶液（5％）50mℓで3回洗浄する。洗液は捨てる。20mℓの飽和シュウ酸溶液を加えて撹拌しながら加熱し清澄な溶液を得る。温水で100mℓに希釈し，放冷後ろ過し，ポリエチレン瓶中に保存する。この溶液1mℓは約10mgのNbを含む。正確な重さは，この溶液2mℓを重量既知の白金るつぼにとり乾固後，900℃で1時間加熱してNb_2O_5の形で重さをはかり求める。

3) TBP−キシレン（8V／V％）混液：TBP 80mℓにキシレンを加えて1ℓにし混合する。

4) 亜硫酸ナトリウム溶液Na_2SO_3：Na_2SO_3 20 gを水80 gに溶かす。

5) 硝 酸 HNO_3

6) 塩 酸 HCℓ：塩酸，塩酸（1＋1），塩酸（1＋11），塩酸（1＋15），塩酸（1＋30）

7) フッ化水素酸 HF：（46％），（1＋3）

8) 硫 酸 H_2SO_4：硫酸，硫酸（1＋1）

9) アンモニア水 NH_4OH

10) タンニン酸（粉末）$C_{14}H_{10}O_9 \cdot nH_2O$

11) マンデル酸溶液 $C_6H_5CHOHCOOH$：マンデル酸16gを水100mℓに希釈する。使用のつど作る。

12) 硝酸アンモニウム溶液 NH_4NO_3（5％）

13) 飽和シュウ酸溶液 $H_2C_2O_4$（飽和）

14) エチルアルコール C_2H_5OH

15) 水酸化ナトリウム NaOH（120g／ℓ）

16) La担体溶液：硝酸ランタン312gをHNO_3（1＋25）で溶解し1ℓにする。

17) 塩酸－フッ化水素酸混液（0.01MHF－9MHCℓ），（0.1MHF－9MHCℓ）：イ）HCℓ 769 mℓにHF 0.3mℓを加え水で1ℓにする。ロ）HCℓ 769mℓにHF 3.8mℓを加え水で1ℓにする。

18) 過酸化水素水 H_2O_2（30％）

19) 陰イオン交換樹脂：Dowex 1×2（100～200mesh）を次のようにコンデショニングする。

① 陰イオン交換樹脂500mℓを1ℓビーカに分取し，エチルアルコールを加えて1昼夜スターラで撹拌し放置後上澄みを捨てる。

② 水を加えて5分間撹拌し，放置後上澄みを捨てる。この操作を3回くり返す。

③ 水酸化ナトリウム溶液（120g／ℓ）200mℓ加えて30分間撹拌後，水を加えて1ℓとし10分間撹拌する。放置後上澄みを捨てて，水を加えて洗浄し，放置後上澄みを捨てる。

④ 塩酸（1＋1）を1ℓとし，30分間撹拌，放置後上澄みを捨てる。水で充分洗浄後水中で保存する。

⑤ 使用直前に樹脂10mℓを内径約12mmのカラムにつめ，水10CV，0.01Mフッ化水素酸－9M塩酸（9MHCℓ－0.01MHF）5CVを流す。

装　置

1) 低バックグラウンド放射能測定装置

2) 遠心分離器

3) 投込ヒータ　1KW　100V用

4) 電気炉：自動制御式　1000℃用

5) ウォータバス

4. 安　全

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

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

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 塩ビ製タンクに海水40ℓを採取し容量をはかる。	1) 塩ビ製タンクにあらかじめ標線をきざんでおくと容易に容量を測定できる。
2) Zr担体溶液1mℓ，Nb担体溶液1mℓ，La担体溶液5mℓを加えガラス棒でよく撹拌する。	
3) アンモニア水を加えながら撹拌しpH9に調整後，投込式ヒータを入れ50～60℃に加温する。	3) 加温後投込式ヒータは取り除く。
4) 一夜放置後，上澄液を捨て沈殿を遠心沈殿管に移し，3000rpmで3分間遠心分離を行なう。	
5) 上澄液を捨て，沈殿を塩酸30mℓ程度で，加温溶解後ろ紙（5A，15cmφ）でろ過し，ろ液は200mℓビーカに受けろ紙を水で数回洗浄する。	5) 洗液も200mℓビーカに入れる。
6) ろ紙中に残った沈殿物を白金皿に移し，電気炉に入れ700℃で1時間加熱する。	
7) 放冷後沈殿を，200mℓテフロンビーカに塩酸200mℓフッ化水素酸（1＋3）10mℓで洗い落とす。	
8) 溶解後加温濃縮する。5mℓ以下に濃縮する。	
9) 塩酸10mℓ，硫酸（1＋1）10mℓを加え5mℓ程度に加温濃縮する。	9) 完全にフッ化水素酸を分解する。
10) この濃縮液を操作5)のビーカに移す。テフロンビーカは，塩酸10mℓで3回洗浄し，洗液はビーカに合わせる。	
11) 10mℓ程度まで加温濃縮を続けて塩酸100mℓを加え，放冷する。	
12) 300mℓ分液ロートに移し，テフロンビーカは，塩酸20mℓで2回以上洗い洗液は分液ロート中の母液に合わせる。	12) この時の母液の濃度は10M以上とする。
13) TBP－キシレン（8V／V％）15mℓを加え5分間振とう後静置し，ZrとNbを抽出する。水層は別の300mℓ分液ロートに移し，再びTBP－キシレン（8V／V％）15mℓを加え5分間振とう後静置し，ZrとNbを抽出する。水層を捨て有機層は合わせる。	
14) 分液ロートに塩酸30mℓを加え5分間振とうする。	

操　　作	備　　考
15) 静置後，水相を捨て塩酸（1＋11）を15mℓ加え5分間振とうし，ZrおよびNbを逆抽出する。水層は遠心沈殿管に受ける。この操作をくり返し有機層は捨てる。	
16) アンモニア水を加え沈殿を生成し，加温熟成する。	16) pH 9
17) 遠心分離し，上澄液は捨てる。	
18) 沈殿を0.01Mフッ化水素酸－9M塩酸混液30mℓで溶かす。	
19) あらかじめ調整してある陰イオン交換樹脂カラムに流す。 0.01Mフッ化水素酸−9M塩酸混液1CVで遠心沈殿管を洗浄し，洗液も陰イオン交換カラムに流す。この操作を3回くり返したのち0.01Mフッ化水素酸－9M塩酸混液を2CV流し，流出液を200mℓテフロンビーカに受ける。	19) Zr成分が溶離する。^{95}Zrの分析は^{95}Nbが生成する前に迅速に行なう。
20) 0.1フッ化水素酸－9M塩酸混液を流し溶離液は別の200mℓテフロンビーカに受ける。以下操作 31) に続く。	20) Nb成分が溶離する。
21) 操作 19) の溶液を，20mℓに加温濃縮する。	
22) 遠心沈殿管に移し，テフロンビーカは水で洗い，洗液は合わせ，アンモニア水を加えて沈殿を生成し，加温熟成する。	22) pH9
23) 遠心分離後，上澄液は捨てる。塩酸2.5mℓを加え沈殿を加温溶解する。	
24) 50mℓビーカに移し，遠心沈殿管は水で洗い，洗液はビーカに合わせる。液量は20mℓにする。	
25) マンデル酸溶液（16g／100mℓ）5mℓを加え加温熟成する。	
26) 沈殿をろ紙（5C，12.5cmφ）でろ過する。水で沈殿をよく洗う。洗液は捨てる。	
27) 沈殿をろ紙ごと白金るつぼに移し電気炉に入れ900℃で1時間灰化する。	
28) 放冷後，白金るつぼに水を2滴加え，ゴム付ガラス棒でかきまぜ沈殿を分散させる。	

操　　作	備　　考
29) 水5mℓを加えさらにかきまぜながらメンブランフィルタでろ過する。沈殿をろ紙ごと放射能測定皿に入れ，デシケータ中で乾燥する。	29) あらかじめ放射能測定皿とメンブランフィルタの重量を測定しておく。
30) 重量測定後，放射能を測定し，6.計算に従って ^{95}Zrの量を求める。	30) 沈殿の重さから回収率を補正する。
31) 操作 20) の溶液に硫酸1mℓを加え加熱濃縮により白煙処理する。	
32) 過酸化水素水2滴，塩酸15mℓを加えて加温する。	32) 黄色が消えるまで。
33) 300mℓビーカに移し，テフロンビーカは水で数回洗浄し，ビーカに加える。水で全量を250mℓにする。	
34) 20%亜硫酸ナトリウム溶液50mℓとタンニン酸1gを加え30分間煮沸し，ろ紙粉末0.2gを加えかきまぜる。	34) ろ紙粉末は重さをはかって加える。
35) ろ紙（5C，12.5cmφ）でろ過し，沈殿を塩酸（1＋30）で充分洗う。洗液は捨てる。	35) 塩酸（1＋30）はあらかじめ80～90℃に加温したものを使用する。
36) 沈殿をろ紙ごと白金るつぼに移し入れ電気炉で900℃1時間灰化する。	
37) 放冷後白金るつぼに水を2滴加えてゴム付ガラス棒でかきまぜ沈殿を分散させる。	
38) 水5mℓを加えさらにかきまぜてからメンブランフィルタ（3μm，24mmφ）でろ過する。沈殿をろ紙ごと放射能測定皿に入れ，デシケータ中で乾燥する。	38) あらかじめ放射能測定皿とメンブランフィルタを乾燥し重量測定しておく。
39) 重量測定後，放射能を測定し，6.計算に従って ^{95}Nbの量を求める。	39) 沈殿の重さから回収率を補正する。

6. 計 算

^{95}Zrおよび^{95}Nbのβ線は共に低エネルギーのため自己吸収が大きいのであらかじめ効率補正曲線をとり補正する必要がある。図1にZr−95の効率補正曲線を示す。回収率を重量によって求めるため，ろ紙粉末等は正確に重さをはかって加える。また，ZrとNbを分離して測定するので採取日，イオン交換日等を記録しておく。^{95}Zrは採取日から測定日までの減衰補正を行なう。^{95}Nbについてはイオン交換日から測定日までの減衰補正を行ない，ついで採取日からイオン交換日までの補正は^{95}Zr，^{95}Nbの放射平衡の式より逆算して求める。

^{95}Zrおよび^{95}Nbの計算式

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

ここで

A ： ^{95}Zr又は^{95}Nbの量（pCi／ℓ）

N_s： 試料計数値

N_b： バックグラウンド計数値

t_s ： 試料計測時間（分）

t_b ： バックグラウンド計測時間（分）

E ： 計数効率（％）（図1参照）

R ： 回収率（％）

D ： 減衰補正（^{95}Zrについては採取日から測定日までの補正をする。^{95}NbについてはZrと分離した日から測定日までの補正をする。半減期は^{95}Zr 65.5日，^{95}Nb 35日）。

W ： 供試量（ℓ）

^{95}Zr−^{95}Nbの放射平衡式

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

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

故に

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

ここで

N_{20}：試料採取時における^{95}Nbの放射能（pCi／ℓ）

N_{10}：試料採取時における^{95}Zrの放射能（pCi／ℓ）

N_2 ：Zrと分離した時点における^{95}Nbの放射能（pCi／ℓ）

T_1 ：^{95}Zrの半減期（65.5日）

T_2 ：^{95}Nbの半減期（35日）

t ： 試料採取日からイオン交換までの日数

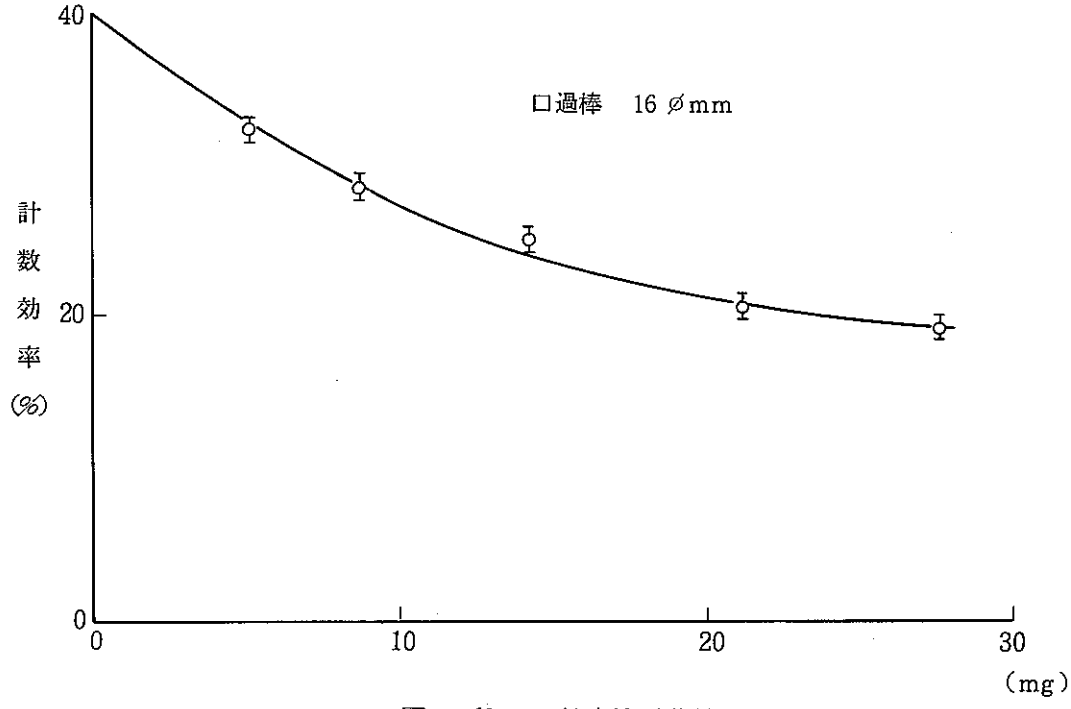


図1 ^{95}Zr の効率補正曲線

7. 文 献

1) UKAEA, PG Report－312 Direct Gamma Spectrometry

2) 山県 登, 環境放射能測定法, P.150 (1969) 共立全書 171

3) USAEC NYO－4700 (HASL) E－Zr－01

4) B. L. Hampson : Analyst, Vol. 88 P.529 (1963)

5) M. G. Lai, H. A. Goya : A Compendium of Radiochemical Procedures for the Determination of Selected Fission Products in Sea Water, USNPL－TR－912, P. (1965)

6) N. Ikeda, K. Kimura : A Rapid Method for the Rediochemical Determination of ^{95}Zr－^{95}Nb in Sea Water, RADIOISOTOPES Vol.118 P.22 (1969)

7) 日本分析化学会編, 分析化学便覧, P.305 (1961) 丸善

8) 原安協報告－16 P.102 (1968)

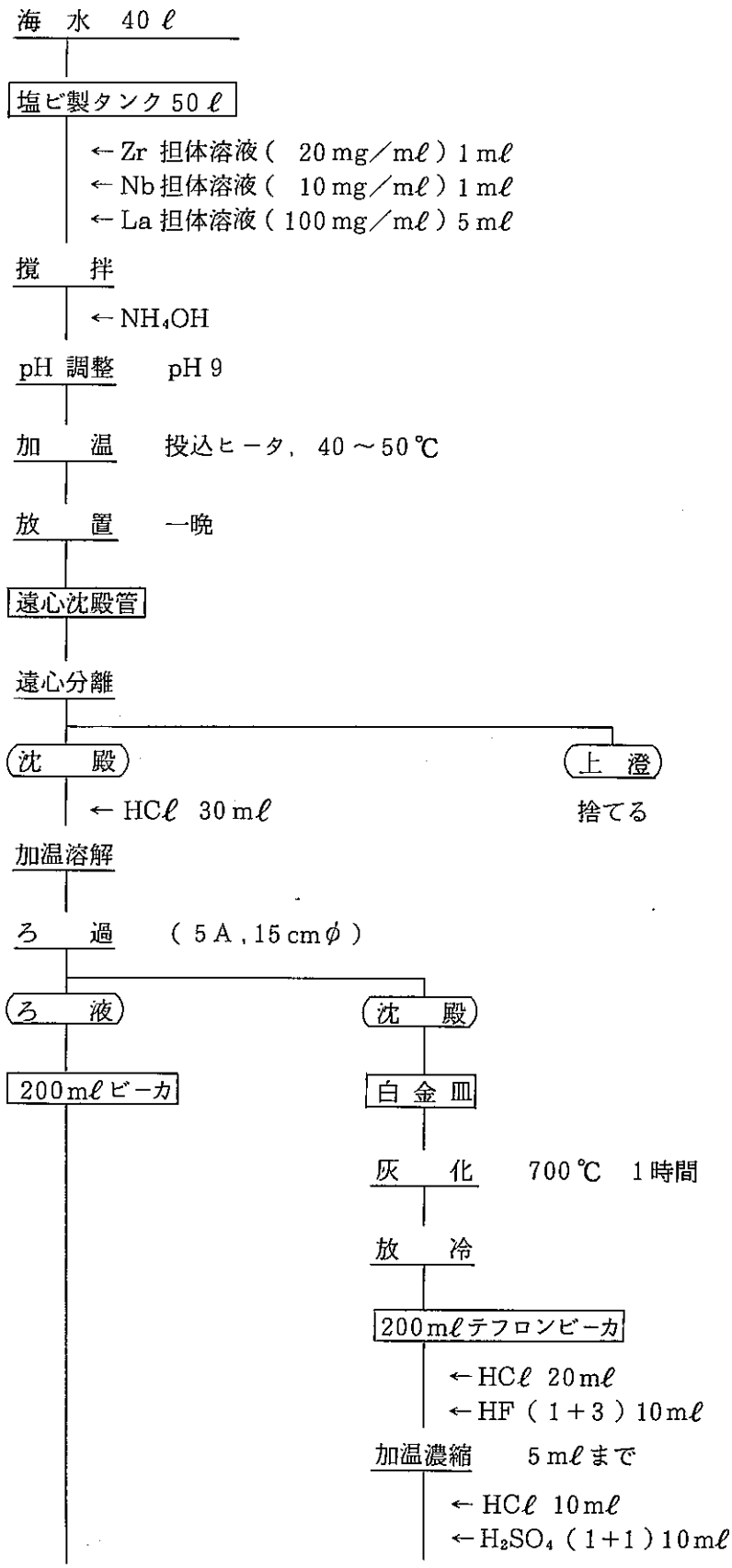
9) G. H. Morrison, H. Freiser. (田中元治・金森悟訳) 溶媒抽出分析法 P.116 (1958) 丸善

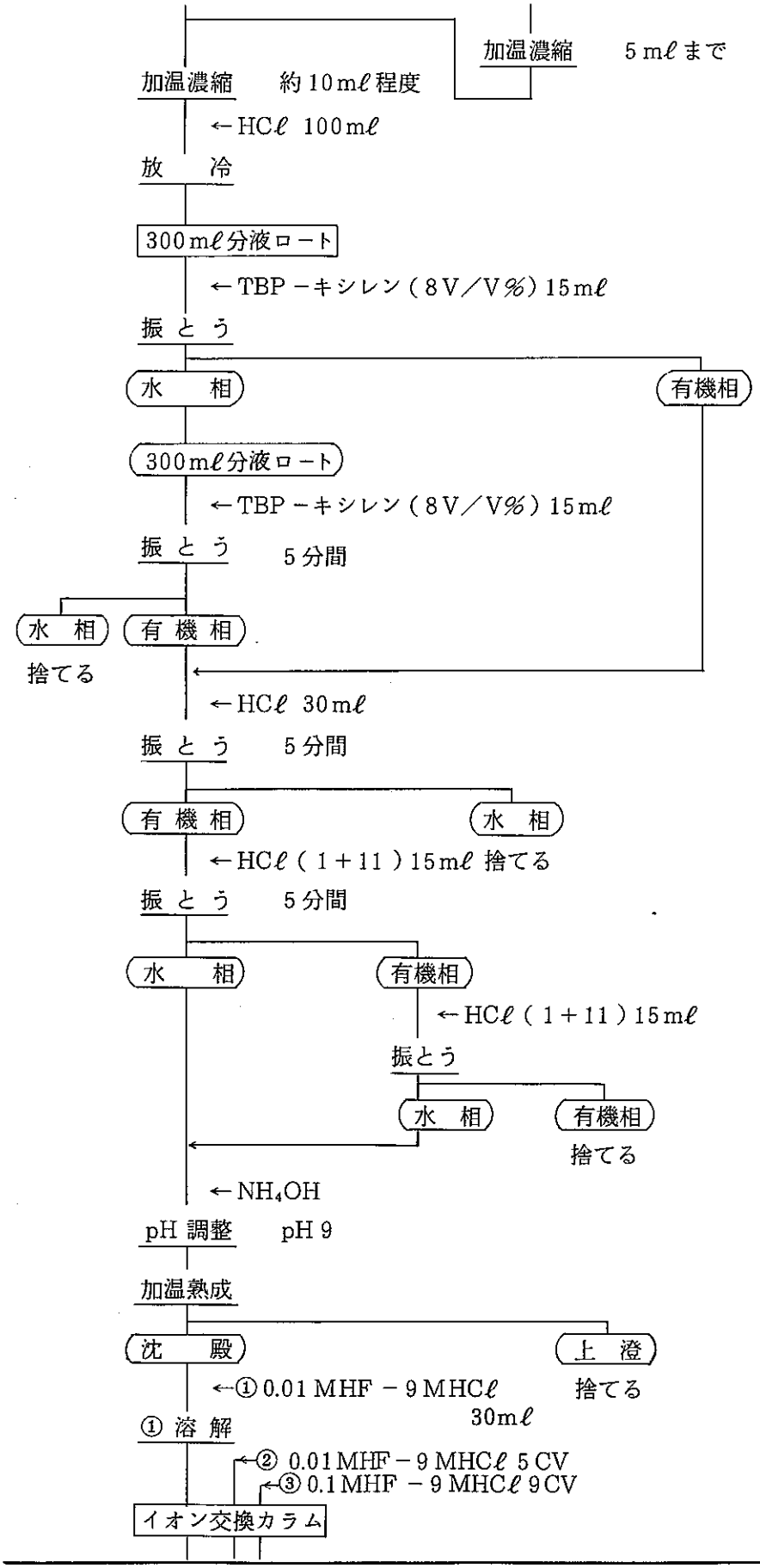
10) 原安協報告－22 P.83 (1969)

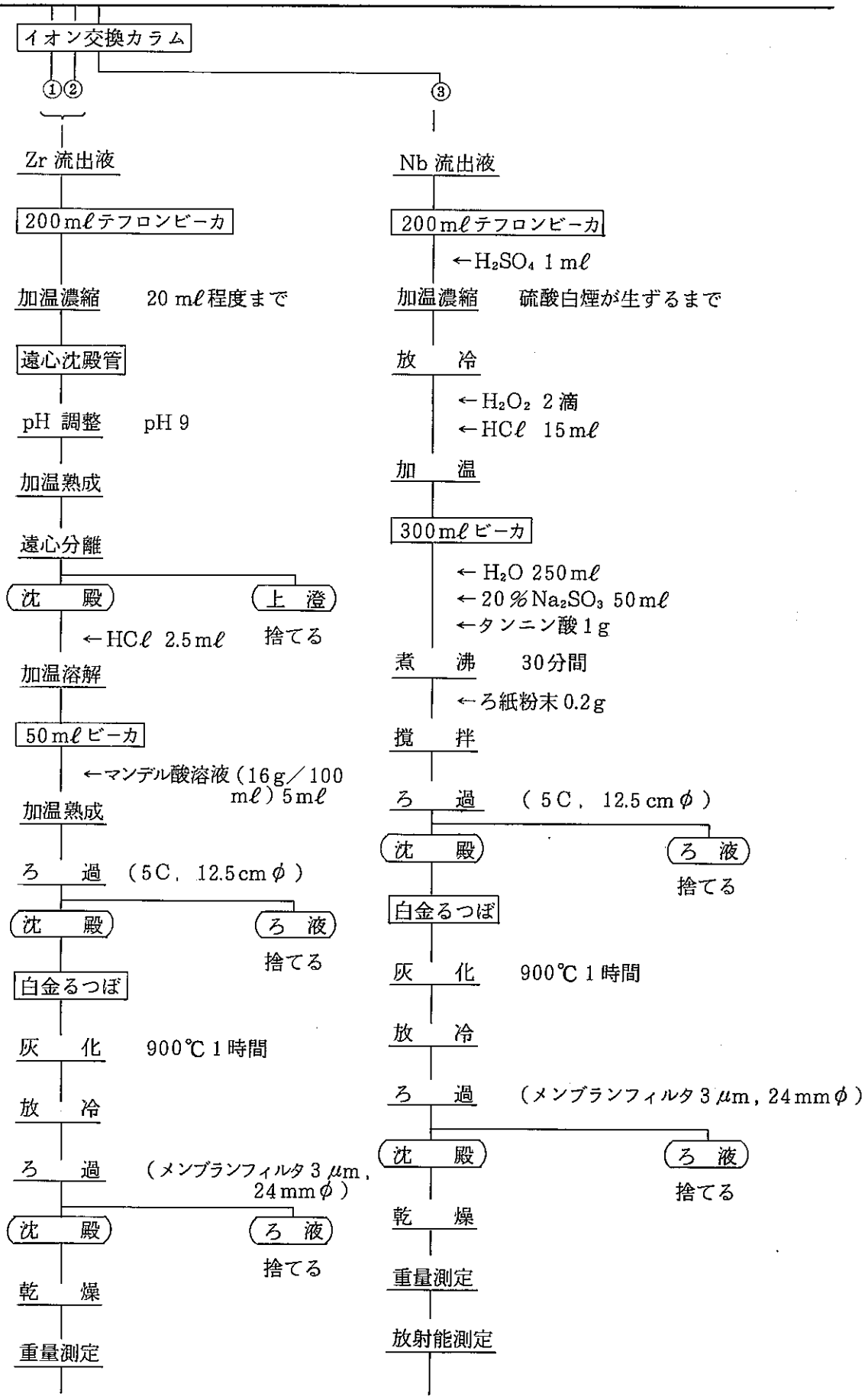
11) F. Hagiya, K. Kimura and T. Ishimori : JAERI－1178, P.15

12) 河野信昭他, 動燃技術メモ N 843－73－06 (1973.5)

8. 工程図


海 水 40 ℓ
塩ビ製タンク 50 ℓ
← Zr 担体溶液 (20 mg／mℓ) 1 mℓ
← Nb 担体溶液 (10 mg／mℓ) 1 mℓ
← La 担体溶液 (100 mg／mℓ) 5 mℓ
撹 拌
← NH_4OH
pH 調整 pH 9
加 温 投込ヒータ, 40 ～ 50 ℃
放 置 一晩
遠心沈殿管
遠心分離
沈 殿
上 澄
← HCℓ 30 mℓ
捨てる
加温溶解
ろ 過 (5 A , 15 cmφ)
ろ 液
沈 殿
200 mℓ ビーカ
白 金 皿
灰 化 700 ℃ 1 時間
放 冷
200 mℓ テフロンビーカ
← HCℓ 20 mℓ
← HF (1 + 3) 10 mℓ
加温濃縮 5 mℓ まで
← HCℓ 10 mℓ
← H_2SO_4 (1 + 1) 10 mℓ


加温濃縮 5mℓまで
加温濃縮 約10mℓ程度
←HCℓ 100mℓ
放 冷
300mℓ分液ロート
←TBP−キシレン(8V/V%)15mℓ
振 と う
水 相
有機相
300mℓ分液ロート
←TBP−キシレン(8V/V%)15mℓ
振 と う 5分間
水 相
有 機 相
捨てる
←HCℓ 30mℓ
振 と う 5分間
有 機 相
水 相
←HCℓ(1+11)15mℓ 捨てる
振 と う 5分間
水 相
有機相
←HCℓ(1+11)15mℓ
振とう
水 相
有機相
捨てる
←NH4OH
pH 調整 pH 9
加温熟成
沈 殿
上 澄
←① 0.01MHF−9MHCℓ 30mℓ
捨てる
① 溶 解
←② 0.01MHF−9MHCℓ 5CV
←③ 0.1MHF−9MHCℓ 9CV
イオン交換カラム


イオン交換カラム
①②
③
Zr 流出液
200mℓテフロンビーカ
加温濃縮
20 mℓ程度まで
遠心沈殿管
pH 調整
pH 9
加温熟成
遠心分離
沈　殿
上　澄
捨てる
←HCℓ 2.5mℓ
加温溶解
50mℓビーカ
←マンデル酸溶液(16g／100 mℓ)5mℓ
加温熟成
ろ　過
(5C, 12.5cmφ)
沈　殿
ろ　液
捨てる
白金るつぼ
灰　化
900℃ 1時間
放　冷
ろ　過
(メンブランフィルタ 3 μm, 24mmφ)
沈　殿
ろ　液
捨てる
乾　燥
重量測定
Nb 流出液
200mℓテフロンビーカ
←H_2SO_4 1mℓ
加温濃縮
硫酸白煙が生ずるまで
放　冷
←H_2O_2 2滴
←HCℓ 15mℓ
加　温
300mℓビーカ
←H_2O 250mℓ
←20%Na_2SO_3 50mℓ
←タンニン酸1g
煮　沸
30分間
←ろ紙粉末 0.2g
撹　拌
ろ　過
(5C, 12.5cmφ)
沈　殿
ろ　液
捨てる
白金るつぼ
灰　化
900℃ 1時間
放　冷
ろ　過
(メンブランフィルタ 3 μm, 24mmφ)
沈　殿
ろ　液
捨てる
乾　燥
重量測定
放射能測定

放射能測定

^{95}Zr含有量の計算

^{95}Nb含有量の計算

海水中の放射性ルテニウムの分析法

1. 要 旨

海水中の放射性ルテニウムを水酸化マグネシウムの沈殿と共沈させたのち，沈殿を硝酸で溶解する。溶液を酸化蒸留してルテニウムを分離し，水酸化ナトリウム吸収液に捕集する。吸収液にアルコールを加えてルテニウムを沈殿させ，アルミニウム吸収板を用い，^{103}Ru，^{106}Rhのβ^-線を選別して計測し^{103}Ruおよび^{106}Ruのそれぞれを定量する。

2. 適用範囲

本法は，海水の分析に適用する。B. G 0.4 cpm，計数時間100分，計数効率25％，分析回収率60％の場合，B. G計数の3倍を検出限界とすると，検出限界は1 pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試 薬

1) Ru担体溶液（約10mg Ru／mℓ）：塩化ルテニウム〔（$RuCl_3 \cdot nH_2O$）約45％Ru〕2g を1M塩酸で溶解し100mℓにする。
2) 水酸化ナトリウム溶液 NaOH：飽和溶液，6M NaOH
3) 次亜塩素酸ナトリウム NaClO
4) 亜硫酸水素ナトリウム $NaHSO_4$
5) 硝酸 HNO_3
6) 過マンガン酸カリウム $KMnO_4$
7) エチルアルコール C_2H_5OH
8) 過ヨウ素酸カリウム－水酸化カリウム溶液：過ヨウ素酸カリウム KIO_4 25gと水酸化カリウム KOH 50gを水で溶解して500mℓにする。
9) Fe担体溶液（20mg Fe／mℓ）：塩化第二鉄（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）98gを塩酸50mℓに溶解し水で1ℓにする。

装 置

1) 低バックグラウンド放射能測定装置
2) 比色計
3) pHメータ
4) 遠心分離器：250mℓ用遠心沈殿管4本掛け
5) スライダック：0～130V 5A
6) マントルヒータ：100V 3A 丸底300mℓ用

7) エアポンプ：流量計200mℓ／min

8) 流　量　計：10～100mℓ／min

9) 蒸留装置：300mℓ蒸留フラスコ，200℃温度計付き（図1）

10) ウォータバス

4. 安　全

ルテニウムの酸化蒸留は必ずフード内で実施する。硝酸，水酸化ナトリウム溶液等の皮ふ，眼への飛散，または濃厚ガスの吸入のないよう注意する。皮ふ等に付着した時は水洗する。

過マンガン酸カリウムおよび過ヨウ素酸カリウムなど強い酸化剤の取り扱いおよび蒸留時の反応については特に注意する。

ドライアイスの取り扱いは手袋を付けて行ない，ドライアイス－アルコール液の引火に十分注意する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 試料水20ℓを採取し，ただちに硝酸100mℓを加える。	1) ^{106}Ruが器壁に吸着するのを防ぐため。
2) 試料20ℓを共沈用タンクに移し，Ru担体溶液1mℓを正確に加えたのち，Fe担体溶液10mℓを加えてよく撹拌する。	
3) 飽和水酸化ナトリウム溶液を加え，pH 9.0に調整したのち6M水酸化ナトリウム溶液20mℓを加えながらよく撹拌する。	3) pHメータを用いて調整する。
4) 次亜塩素酸ナトリウム溶液20mℓを加え，撹拌後20分間放置する。	
5) 亜硫酸水素ナトリウム4gを加えよく撹拌したのちエチルアルコール20mℓを加え一晩放置して沈殿を沈降させる。	
6) サイフォンで上澄みを抜き，沈殿を遠心分離して集める。	6) 約3000rpmで5分間遠心分離を行う。
7) 集めた沈殿はウォータバスで加温しながら硝酸約50mℓで溶解し，300mℓビーカに移す。遠心沈殿管は硝酸で洗浄しビーカに合わせる。	
8) 溶液50mℓまで加熱濃縮したのち硝酸100mℓを加え，再び50mℓまで加熱濃縮する。	8) 有機物の分解および硝酸濃度を上げるため行う。

操　　作	備　　考
9) 溶液を蒸留フラスコに移しビーカは硝酸で洗浄して合わせる。	9) 全量を150mℓ以内におさえる。
10) 蒸留装置を図1のように組み立てる。	10) 図1参照。
11) 6M水酸化ナトリウム溶液30mℓを遠心沈殿管(ガラス製50mℓ)に取り，ドライアイスーアルコール浴で－5℃～5℃に冷却して吸収液とする。	11) 吸収液を蒸留中常に－5℃～5℃に保つようにドライアイスの小塊を加える。
12) 吸収液を冷却したのち，過マンガン酸カリウム10gを蒸留フラスコに加える。	12) 有機物等が多い場合，過マンガン酸カリウムが反応して吹きこぼれることがあるので注意する。
13) 空気を20～30mℓ／minの流量で蒸留フラスコに送る。	
14) スライダックによりマントルヒータへの印加電圧を調節し，蒸留フラスコの液温を徐々に上げて約120℃に保つ。	
15) 約120℃で30分間蒸留したのち，電圧を0にしてさらに5分蒸留する。	15) 吸収液の色具合から判断し，Ruの回収率が低いようであれば，蒸留フラスコを冷したのち，過マンガン酸カリウム5gを追加して蒸留を行う。
16) 蒸留後，ガス導出管を吸収液より引き上げ先端を水で洗浄する。	
17) 吸収液を50mℓメスフラスコに移し，遠心沈殿管を水で洗浄し洗液もメスフラスコに合わせ水で50mℓにする。	
18) この溶液から5mℓをホールピペットで正確に分取し別の50mℓメスフラスコに入れ，水10～20mℓを入れたのち過ヨウ素酸カリウム－水酸化カリウム溶液5mℓを加えて水で50mℓとし，比色用測定試料とする。	18) 回収率の測定に用いる。
19) Ru担体溶液1mℓを正確に50mℓメスフラスコに取り，水で50mℓに希釈したのち，これより5mℓをホールピペットで正確に分取し，別の50mℓメスフラスコに入れる。これに6M水酸化ナトリウム溶液3mℓおよび水10～20mℓを加えたのち，過ヨウ素酸カリウム－水酸化カリウム溶液5mℓを加えて水で50mℓとし，比色用基準試料とする。	19) Ru担体を希釈分取し発色させたものを，比色での基準(回収率100%)とする。

操　　作	備　　考
20) 比色計を用い水を対象とした波長400nmにおいて，18) 19) で調製した試料の比色測定を行い，計算により試料の回収率を求める。	
21) 操作 18) の残りの溶液（45mℓ）を100mℓ ビーカに移す。メスフラスコは水で洗浄し，洗液はビーカに合わせる。	
22) エチルアルコール3mℓを加えてルテニウムの沈殿を生成し，砂浴上で加温して沈殿を熟成するとともにエチルアルコールを揮発させ，一晩放置する。	22) アルコールが多量に残っているとメンブランフィルタを溶かす恐れがあるので注意する。
23) ルテニウムの沈殿をメンブランフィルタ（3μm，24mmφ）でろ過する。沈殿は水10mℓで3回洗浄する。	
24) 沈殿をろ紙ごと放射能測定皿（1インチ）に入れデシケータ内で乾燥する。	24) 乾燥はデシケータ内で1日以上行い完全に乾燥させる。
25) 沈殿にアルミニウム吸収板（2.5mg／cm²）をのせ ^{106}Ruのβ^-線をカットし，低バックグラウンド放射能測定装置で^{103}Ru，^{106}Rhのβ^-線を測定する（カウント数：S_2）。 さらにアルミニウム吸収板（48mg／cm²）を追加してのせ ^{103}Ruのβ^-線をカットして，再度測定をする（カウント数：S_1）。 バックグラウンド測定用試料として，放射能測定皿にメンブランフィルタを入れたものを2つ用意し，これにアルミニウム吸収板2.5mg／cm²および50.5mg／cm²をのせそれぞれ測定する（カウント数：B_2（2.5mg／cm²）。B_1（50.5mg／cm²））。	25) 核実験直後などは，アルミニウム吸収板（2.5mg／cm²）をのせた測定を実施し ^{103}Ruの定量を行う。 通常は，アルミニウム吸収板（50.5mg／cm²）をのせ ^{106}Ruのみの定量を行う。 計数効率は，あらかじめ ^{103}Ru，^{106}Rhについて，アルミニウム吸収板の厚さ毎に求めておく。
26) 6. 計算に従って放射性ルテニウムの量を求める。	

6. 計 算

$$C_6 = \left(\frac{S_1}{t_1} - \frac{B_1}{t_{b1}}\right) \times \frac{100}{E_1} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{D_6} \times \frac{1}{0.9} \times \frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C_6 = \sqrt{\frac{S_1}{t_1^2} - \frac{B_1}{t_{b1}^2}} \times \frac{100}{E_1} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{D_6} \times \frac{1}{0.9} \times \frac{1}{2.22}$$

$$C_3 = \left[\left(\frac{S_2}{t_2} - \frac{B_2}{t_{b2}}\right) \times \frac{100}{E_2} - \left(\frac{S_1}{t_1} - \frac{B_1}{t_{b1}}\right) \times \frac{100 \times E_3}{E_1 \times E_2}\right] \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{D_3} \times \frac{1}{0.9} \times \frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C_3 = \sqrt{\left(\frac{S_2}{t_2^2} + \frac{B_2}{t_{b2}^2}\right) \times \left(\frac{100}{E_2}\right)^2 + \left(\frac{S_1}{t_1^2} + \frac{B_1}{t_{b1}^2}\right) \times \left(\frac{100 \times E_3}{E_1 \times E_2}\right)^2} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{D_3} \times \frac{1}{0.9} \times \frac{1}{2.22}$$

ここで

C_6 ： ^{106}Ruの放射能濃度（pCi／ℓ）

σC_6 ： C_6の標準偏差（1σ）

C_3 ： ^{103}Ruの放射能濃度（pCi／ℓ）

σC_3 ： C_3の標準偏差（1σ）

S_1 ： 50.5mg／cm^{2}のアルミニウム吸収板をのせた時のカウント数

S_2 ： 2.5mg／cm^{2}のアルミニウム吸収板をのせた時のカウント数

B_1 ： 50.5mg／cm^{2}のアルミニウム吸収板をのせた時のバックグラウンドのカウント数

B_2 ： 2.5mg／cm^{2}のアルミニウム吸収板をのせた時のバックグラウンドのカウント数

t_1 ： S_1の計数時間（分）

t_2 ： S_2の計数時間（分）

t_{b1} ： B_1の計数時間（分）

t_{b2} ： B_2の計数時間（分）

E_1 ： 50.5mg／cm^{2}のアルミニウム吸収板をのせた時の^{106}Rhの計数効率（％）

E_2 ： 2.5mg／cm^{2}のアルミニウム吸収板をのせた時の^{103}Ruの計数効率（％）

E_3 ： 2.5mg／cm^{2}のアルミニウム吸収板をのせた時の^{106}Rhの計数効率（％）
（S. 60. 4. 1よりアルミニウム吸収板による外部吸収は，計数効率で補正する。）

R ： 回収率（％）

W ： 供試量（ℓ）

D_6, D_3 ： 試料採取日から測定完了日までの期間における^{106}Ruおよび^{103}Ruの減衰補正
（$T_{1/2}$ ^{106}Ru ： 367日，^{103}Ru ： 30日）

7. 解説と文献

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

Aℓ吸収板等の外部吸収の補正法については文献 9)を参照されたい。

文　献

1) USAEC, NYO－4700（HASL）E－Ru－01－01～04
2) NAS－NS－3029,（ORNL）
3) 神原富尚　分析化学5，222～224（1956）, ibid 6，278～280（1957）
4) 小山睦夫　日化誌82 (9)，1182～1186（1961）
5) 岩島, 渡利　化学と工業 17 (7)，702（1964）（総説）
6) 岩島　他　Radioisotopes 16 (2)，55（1967）（総説）
7) G.A.Stoner　Anal. Chem 27 (7)，1186～1187（1955）
8) 西谷　他　海放特化学分析会分析法マニュアル（原安協）
"海砂中の放射性ルテニウムの分析法"
9) 三宅泰雄編　"放射化学ハンドブック" P 615（1966）朝倉書店
10) 山県　登　環境放射能測定法（1969）共立出版

8. 工程図

1) 試料分析工程

試　料　20 ℓ ← HNO_3 100mℓ

タンク

← Ru担体(約10mg/mℓ) 1mℓ
← Fe担体(20mg/mℓ) 10mℓ

pH調整　← NaOH(飽和)溶液　pH 9.0

← 6MNaOH 20mℓ
← NaCℓO 20mℓ

} 撹拌しながら加える。

放　置　20分間

← $NaHSO_4$ 4g

撹　拌

← C_2H_5OH 20mℓ

放　置　一晩

分　離

沈　殿　　上　澄 → サイホンで抜き捨てる

遠心分離機　約3000 rpm 5分間

沈　殿　　上　澄

← HNO_3 50mℓ　　捨てる

加温溶解

← HNO_3 遠心沈殿管洗浄液

300mℓビーカ

加熱濃縮　50mℓまで

← HNO_3 100mℓ

加熱濃縮　50mℓまで

300mℓ蒸留フラスコ

← HNO_3 ビーカ洗浄液
← $KMnO_4$ 10g

蒸　留　120℃ 30分間

吸収液　6MNaOH 30mℓ 0℃±5℃　　残　渣 → 系統分析の場合Ce分析に使用する。

50mℓメスフラスコ
←水で標線に合わせる
分　取

5　mℓ
50mℓメスフラスコ
←H_2O 10～20mℓ
←KIO_4 −KOH 5mℓ
←水で標線に合わせる
吸光度測定　　回収率

45　mℓ
100mℓビーカ
←C_2H_5OH　3mℓ
沈　殿
加温熟成
放　置　一晩
ろ　過　メンブランフィルタ(3μm，24mmφ)
沈　殿　　ろ　液
捨てる
放射能測定皿　1インチ
乾　燥
←Aℓ吸収板
放射能測定

2) 比色基準試料調整工程

Ru 担体　1mℓ
50mℓメスフラスコ
←水で標線に合わせる
分　取

5　mℓ
50mℓメスフラスコ
←H_2O 10～20mℓ
←6MNaOH 3mℓ
←KIO_4 −KOH 5mℓ
←水で標線に合わせる
吸光度測定　　これを回収率100%とする。

45　mℓ
捨てる

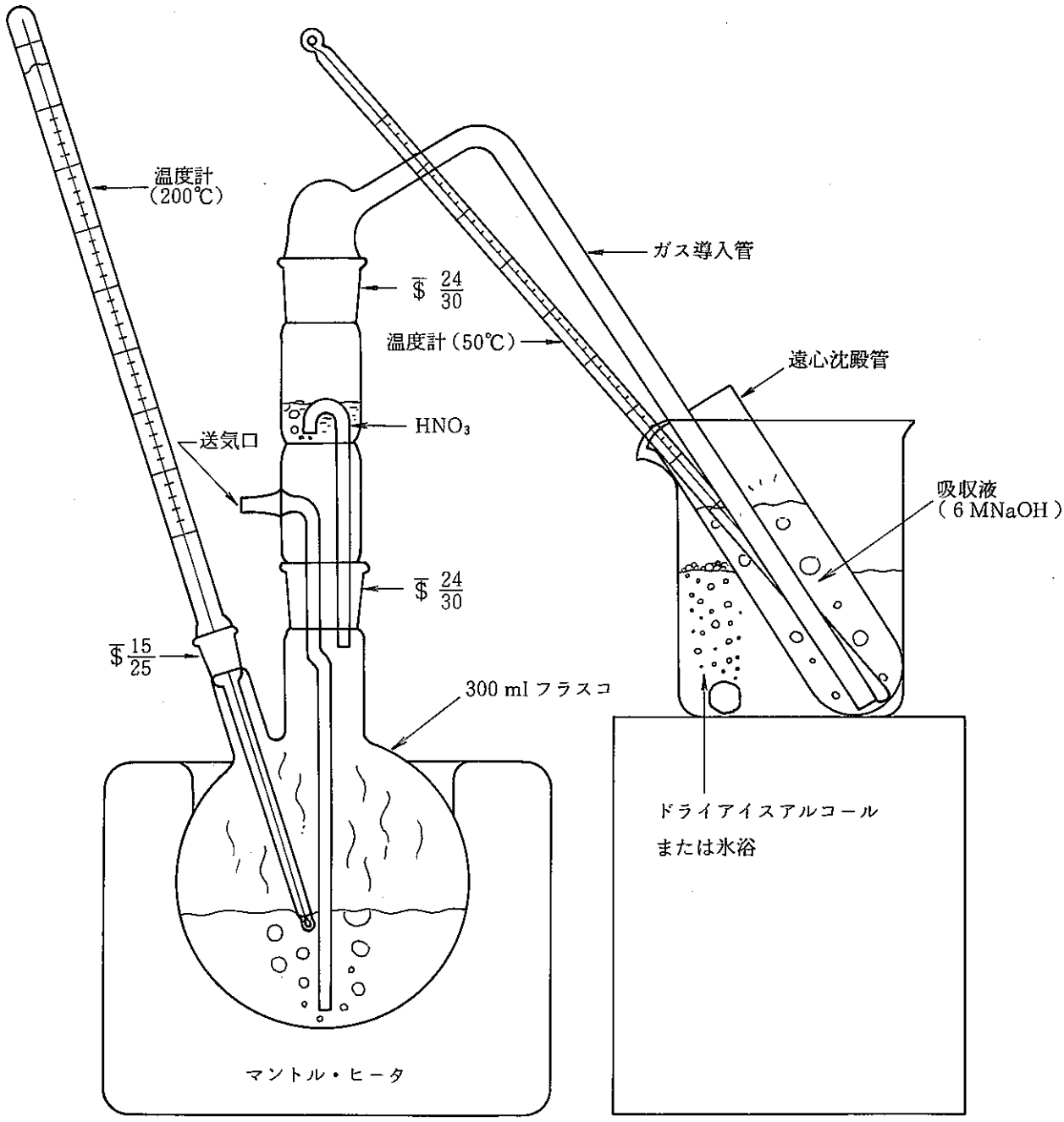

温度計
(200℃)
ガス導入管
$\overline{\$}$ 24/30
温度計 (50℃)
遠心沈殿管
HNO₃
送気口
吸収液
(6 MNaOH)
$\overline{\$}$ 24/30
$\overline{\$}$ 15/25
300 ml フラスコ
ドライアイスアルコール
または氷浴
マントル・ヒータ

図1 蒸 留 装 置

海水中の放射性セシウムの分析法

1. 要 旨

海水中の放射性セシウムをフェロシアン化ニッケルで共沈し，この沈殿のフェロシアン化物を分解し，リンモリブデン酸で分離し，塩化白金酸セシウムとして低バックグラウンド放射能測定装置でβ線計測を行ない定量する。

2. 適用範囲

本法は，海水中の放射性セシウムの分析に適用する。B. G 1 cpm，計数間100分，計数効率32％，分析回収率60％の場合，B. G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は1 pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試 薬

1) 塩 酸 HCℓ ： 塩酸（1＋11）
2) 硝 酸 HNO_3： 硝酸，硝酸（1＋50）
3) 硫 酸 H_2SO_4
4) 水酸化ナトリウム溶液 NaOH： 20％，4％，0.05％
5) Cs担体溶液（10 mg Cs／mℓ）： CsCℓ 3.17 gを水に溶解して正しく250 mℓにする。
   CsCℓ試薬はあらかじめγ線スパクトロメトリにより^{137}Csによる汚染のないことを確認しておく。
6) 硫酸ニッケル溶液（10 mg Ni／mℓ）： 特級$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 12.0 gを水に溶解して250 mℓにする。
7) フェロシアン化カリウム溶液 $K_4[Fe(CN)_6]$：（5％）
8) 塩化第二鉄溶液（10 mg Fe／mℓ）： 特級$FeCℓ_3 \cdot 6H_2O$ 4.84 gをHCℓ（1＋11）50 mℓで溶解し，水で100 mℓに希釈する。
9) リン酸第二水素アンモニウム溶液 ： $NH_4H_2PO_4$ 3.71 gを水に溶かして100 mℓにする。
10) モリブデン酸アンモニウム溶液 ： $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$（10％）
11) 塩化白金酸溶液 ： $H_2PtCℓ_6$（10％）

装 置

1) 低バックグラウンド放射能測定装置
2) マグネチックスターラ（5 ℓ～10 ℓ用）
3) 遠心分離器

4. 安 全

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

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 海水10ℓを10ℓビーカに取る。	
2) Cs担体溶液2mℓを加えてよく撹拌する。	
3) 20%水酸化ナトリウム溶液を加えてpH7−8に調整する。	3) アンモニウムイオンが存在する場合はセシウムの吸着（共沈）が妨害される。
4) フェロシアン化カリウム溶液を1mℓ／ℓの割合で加えて撹拌する。	
5) 硫酸ニッケル溶液を3mℓ／ℓの割合で加え撹拌する。	
6) 塩化第二鉄溶液を2mℓ／ℓの割合で加え，スターラで1時間撹拌し一晩放置する。	
7) 一晩放置後，上澄液をすて残った液は遠心分離して沈殿を分離する。	
8) 沈殿を遠心沈殿管に入れたまま湯浴上で乾燥する。	
9) 放冷後，沈殿を200mℓビーカに移し硫酸20mℓを加えて砂浴上で加熱しフェロシアン化物を分解する。	
10) 液量が5mℓ位まで蒸発したら放冷して硫酸10mℓ，硝酸10mℓを加えて乾固寸前まで加熱する。	
11) 放冷後内容物を1ℓビーカに移し，水で500〜1000mℓに希釈して溶解する。	
12) 20%水酸化ナトリウム溶液を加えpH9〜10にして水酸化物の沈殿を作り加温して熟成する。	
13) ろ紙(5A，15cmφ)でろ過し，ろ液を1ℓビーカに受ける。沈殿を0.05%水酸化ナトリウム溶液で20mℓずつ3回洗浄し，洗液はろ液と合わせる。	
14) ろ液に硝酸を加えてpH0.5にする。	14) pHメータを用いる。
15) モリブデン酸アンモニウム溶液50mℓリン酸二水素アンモニウム溶液1mℓを加えガラス棒で激	15) ガラス棒でビーカの内壁をこすると沈殿ができやすい。

操　　作	備　　考
しく撹拌してリンモリブデン酸アンモニウムの黄色沈殿を生成させる。	
16) 加温し数時間または一晩放置後，ろ紙（5C，15 cmφ）を用いてろ過する。硝酸（1＋50）で30mℓずつ5回洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	16) 約60℃になるまで加温した後放置する。
17) この沈殿をろ紙を開いて水で元のビーカに洗い流し，ろ紙に残った沈殿は4％水酸化ナトリウム溶液5～10mℓで溶解し水50mℓで洗浄する。	17) 4％水酸化ナトリウム溶液をあたためると溶けやすい。溶解液が濁っている場合はろ紙（5A，15cmφ）でろ過する。
18) この溶液を砂浴上で加熱濃縮し約50mℓにして100mℓビーカに移す。	
19) 塩酸（1＋11）および4％水酸化ナトリウム溶液でpH 8～9に調整する。	19) 一晩放置後溶液が濁っている場合は，ろ紙（5A，15cmφ）でろ過する。
20) 塩化白金酸溶液1mℓを加えて激しく撹拌して塩化白金酸セシウムの沈殿を生成させる。	20) ガラス棒でビーカの内壁をこすると沈殿が生成しやすい。
21) 数時間放置後，既知重量のメンブランフィルタ（3μm，24mmφ）でろ過棒を使って吸引ろ過する。水で10mℓずつ5回洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	21) 試料皿とメンブランフィルタの重量をあらかじめ測っておく。
22) 沈殿をろ紙ごとステンレス製試料皿に移し，赤外線ランプで乾燥してデシケータ内に数時間放置後，重量と放射能を測定し，6. 計算に従って放射性セシウムの量を求める。	22) 沈殿はCs_2PtCl_6で分子量は673.62である。Cs担体溶液2mℓはこの沈殿50.68mgに相当するから沈殿重量（mg）を50.68で割り回収率を求める。

6. 計 算

$$Cs\,(pCi/\ell) = \left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b}\right) \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22}$$

$$1\sigma = \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22}$$

ここで

1σ ： 標準偏差

N_s ： 試料の計数値

N_b ： バックグラウンドの計数値

t_s ： 試料の計数時間（分）

t_b ： バックグラウンドの計数時間（分）

E ： 測定器の計数効率（％）（図1より求める。）

R ： 回収率（％）（操作 22）の備考を参照）

W 試料の使用量（ℓ）

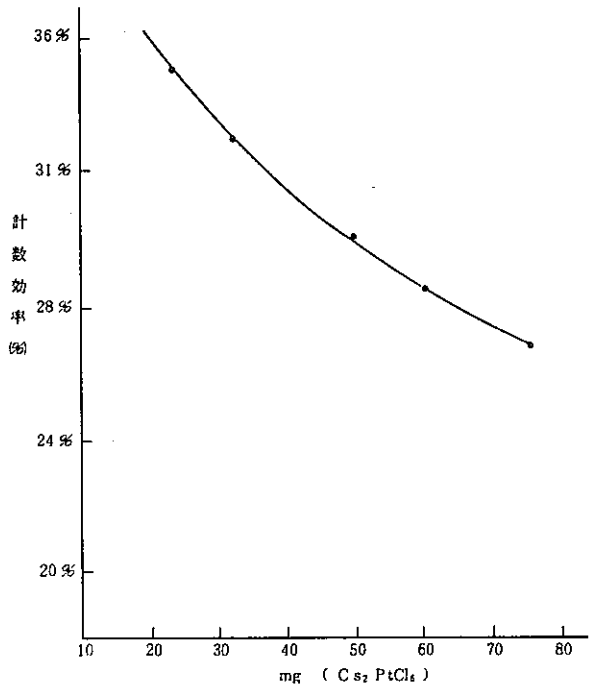


図1 効率補正曲線

7. 文 献

セシウム分析法 科学技術庁 1963年

山 県 登 “環境放射能測定法”（1969）共立出版

8. 工程図

海水 10 ℓ

10 ℓビーカ

← Cs 担体溶液 (10 mg／mℓ) 2 mℓ
← 20 % NaOH

pH 調整

← 5 % K_4〔 Fe ($CN)_6$ 〕 10 mℓ
← $NiSO_4$ (10 mg Ni／mℓ) 30 mℓ
← $FeCℓ_3$ (10 mg Fe／mℓ) 20 mℓ

撹　拌　　1 時間

放　置　　一晩

遠心分離

沈　殿　　上澄液 → 捨てる

乾　燥

200 mℓビーカ

← H_2SO_4 20 mℓ

加熱分解

← H_2SO_4 10 mℓ
← HNO_3 10 mℓ

加熱濃縮　　乾固直前まで

1 ℓビーカ

←水 500 ～ 1000 mℓ

溶　解

← 20 % NaOH

pH 調整　　pH 9 ～ 10

加温熟成

ろ　過　　(5 A, 15 mm φ)

← 0.05 % NaOH 3 回洗浄

ろ　液　　沈　殿 → 捨てる

1ℓビーカ

← HNO_3

pH 調整　　pH 0.5

← 10% $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 50 mℓ

← $NH_4H_2PO_4$ 1 mℓ

撹　拌

加温熟成　　約 60 ℃，数時間または一晩

ろ　過　（5C，15 cmφ）

← HNO_3（1＋50）5回洗浄

沈　殿　　ろ　液 → 捨てる

1ℓビーカ

← 水

← 4% NaOH

溶　解

加熱濃縮　　約 50 mℓまで

100 mℓビーカ

← HCℓ（1＋11）

← 4% NaOH

pH 調整　　pH 8～9

← 10% H_2PtCl_6 1 mℓ

撹　拌

放　置　　数時間

ろ　過　（メンブランフィルタ　3 μm，24 mmφ）

← 水　3回洗浄

沈　殿　　ろ　液 → 捨てる

乾　燥　　赤外線ランプ

重量測定

放射能測定

海水中の^{137}Csの分析法

1. 要　旨

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

2. 適用範囲

本法は，海水中の^{137}Csの分析に適用する。供試量20ℓの場合の検出目標値は，0.1 pCi／ℓである。

3. 試薬および器具

試　薬

1）水酸化ナトリウム溶液　NaOH(10 M)

2）Cs担体溶液(10 mg Cs／mℓ)：CsCℓ3.17 gを水に溶解して正しく250 mℓにする。CsCℓ試薬はあらかじめγ線スペクトロメトリにより^{137}Csによる汚染がないことを確認しておく。

3）硫酸ニッケル溶液(20 mg Ni／mℓ)：特級$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 89.31 gを水に溶解し，水で1ℓにする。

4）フェロシアン化カリウム溶液　$K_4[Fe(CN)_6]$(5％)

5）塩化第二鉄溶液(20 mg Fe／mℓ)：特級$FeCℓ_3 \cdot 6H_2O$ 4.84 gをHCℓ(1＋11) 50 mℓに溶解し，水で1ℓにする。

6）凝集剤：高分子凝集剤で市販のもの。1 gを1ℓの水に溶解する。

装　置

1）20～50ℓ共沈用水槽

2）250 mℓ用遠心分離器

3）撹拌機

4）赤外線乾燥器

4. 安　全

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

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 海水 20 ℓ を共沈用水槽に取る。 2) Cs担体溶液 2 mℓ を加えてよく撹拌する。 3) フェロシアン化カリウム溶液を 1 mℓ／ℓ 海水の割合で加え 5 分間撹拌する。 4) 硫酸ニッケル溶液を 1.5 mℓ／ℓ 海水の割合で加え 30 分間撹拌する。 5) 塩化第二鉄溶液を 1 mℓ／ℓ 海水の割合で加え 3 時間撹拌する。 6) 水酸化ナトリウム溶液で pH 9 にする。 7) 凝集剤を 1 mℓ／ℓ 海水の割合で加え 5 分間撹拌したあと一晩放置する。 8) 上澄液をサイホンで抜き取る。 9) 沈殿を 1 ℓ ビーカに移す。 10) 2″ø ステンレス試料皿付遠沈管に沈殿を移し遠心分離器にかける。 11) 上澄液をすて，試料皿を取りはずす。 12) 沈殿を赤外線ランプで乾燥する。 13) 沈殿をさじの背でつぶし，ラッカーで固定する。 14) 赤外線ランプで乾燥する。 15) ポリエチレンフィルムで包み，γ線スペクトロメトリ用試料とする。 16) 「Ge (Li) 検出器を用いたγ線スペクトロメトリ (40・501・55・GELI・01 (1986))」により ^{137}Cs を定量する。	

6. 工程図

海　水　20 ℓ

共沈用水槽

←Cs 担体溶液　2 mℓ
←5 % K_4〔Fe (CN)$_6$〕溶液 20 mℓ

撹　拌　5 分

←$NiSO_4$ 溶液 (20 mg／mℓ) 30 mℓ

撹　拌　30 分

←Fe 担体溶液 (20 mg／mℓ) 20 mℓ

撹　拌　3 時間

←NaOH

pH 調整　pH 9

←凝集剤　20 mℓ

放　置　一晩

沈　殿　　上澄液

サイフォンで抜取る。

ビーカ 1 ℓ

遠心分離　2″φステンレス試料皿付遠沈管

沈　殿　　上澄液

捨てる

乾　乾　赤外線ランプ

固　定　沈殿をつぶし，ラッカーで固定

乾　燥　赤外線ランプ

γ−スペクトロメトリ

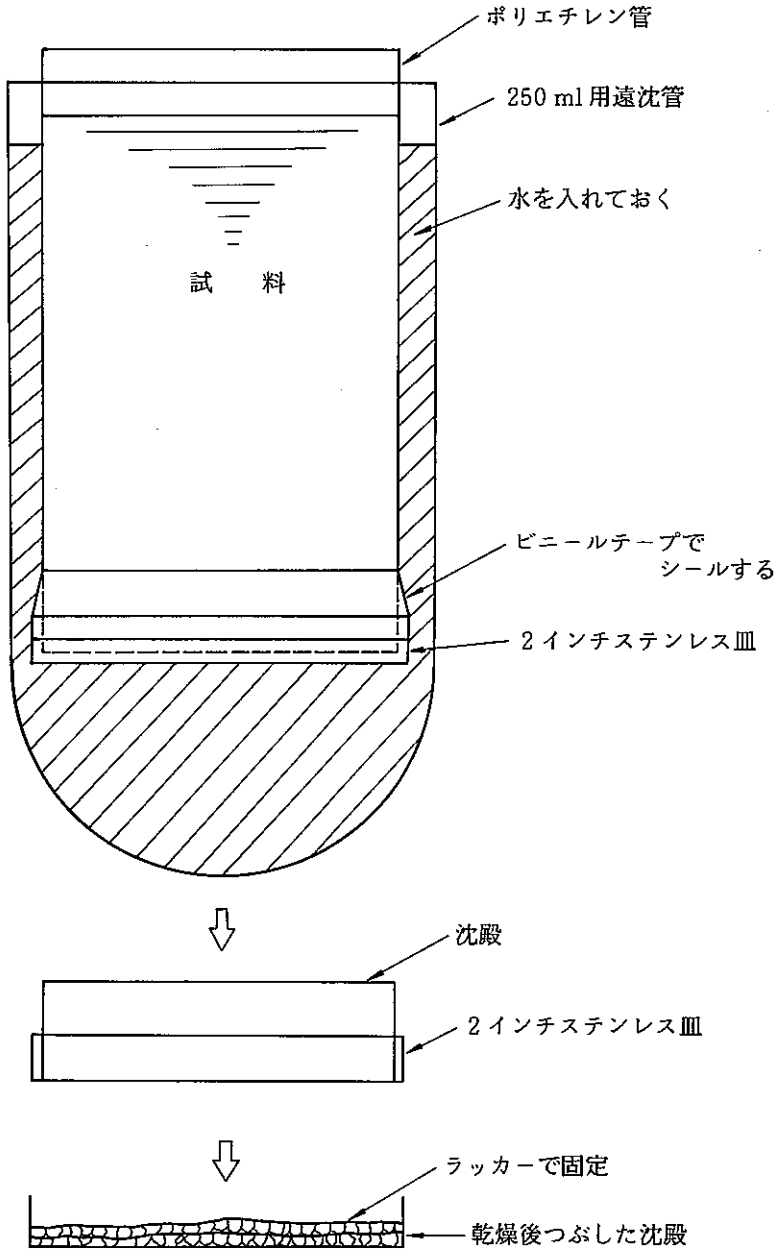


図1　フェロシアン化ニッケル沈殿の2インチステンレス皿への遠心分離法

海水中の放射性セリウムの分析法

1. 要 旨

海水中の放射性セリウムを水酸化第二鉄と共沈捕集する。沈殿を硝酸に溶解したのち，シュウ酸塩を生成して大部分の他元素を除きTBP抽出および陰イオン交換を行い，ヨウ素酸セリウムとして分離精製する。銅吸収板を用いて^{141}Ce，^{144}Prのβ^-線を選別して計測し，^{141}Ce および^{144}Ceそれぞれを定量する。

2. 適用範囲

本法は，海水中の放射性セリウムの分析に適用する。B．G 0.3 cpm，計数時間200分，計数効率17％，分析回収率60％の場合，B．G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は，1 pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試 薬

1) Ce担体溶液（10 mg Ce／mℓ）：超高純度酸化セリウムCeO_2（例 Specpure，英国 Johnson Matthey Chemicals Limited）1.23 gを硝酸と過酸化水素により溶解し，砂浴上で2回以上乾固したのち，硝酸と少量の過酸化水素水で溶解して水で正しく100 mℓにする。
2) Fe担体溶液（50 mg Fe／mℓ）：塩化第二鉄（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）242 gを塩酸50 mℓと水で溶解し，1 ℓにする。
3) 硝酸 HNO_3：硝酸，硝酸（3＋2）
4) 塩酸 HCℓ
5) シュウ酸 $H_2C_2O_4$
6) シュウ酸アンモニウム $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$
7) 過酸化水素水 H_2O_2
8) 臭素酸ナトリウム溶液 $NaBrO_3$：特級臭素酸ナトリウム150 gを水で溶解して1 ℓにする。
9) ヨウ素酸溶液 HIO_3：特級ヨウ素酸25 gを水で溶解して500 mℓにする。
10) TBP（Tri−Butyl Phosphate）：使用前に等量の硝酸（3＋2）で10分間振とうする。
11) アンモニア水 NH_4OH
12) 陰イオン交換樹脂とカラム：樹脂（Dowex 1×8またはダイヤイオンSA＃100，100〜200 mesh）を水に一晩浸漬したのち，カラム（ガラス製，内径8 mm）に5 mℓをつめ，水20mℓで洗浄し，次に塩酸10 mℓずつ2回洗浄する。

13) 硝酸カルシウム溶液（0.1 g Ca／mℓ） $Ca(NO_3)_2$：特級硝酸カルシウム300 g を水および硝酸5 mℓで溶解して全量を500 mℓにする。

装　置

1) 低バックグラウンド放射能測定装置
2) 遠心分離器　：　250 mℓ用遠心沈殿管4本掛け
3) pHメータ
4) 電　気　炉　：　最大1000℃
5) ホットプレート
6) 振とう機　　：　10本掛け
7) アスピレータ

4. 安　全

塩酸，硝酸，過酸化水素水，アンモニア水などの皮ふ，眼への飛散または濃厚ガスの吸入などがないよう注意する。

Ce（Ⅳ），臭素酸ナトリウムおよび硝酸のいずれも強酸化剤であるから，使用済TBPは水洗したのち冷暗所に保管する。水洗をおこたると自然発火等不慮の事故の原因となるので注意する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 海水20 ℓを採取し，ただちに硝酸100 mℓを加える。	
2) 試料20 ℓをタンクに移し，Ce担体溶液1 mℓを正確に加えたのち，Fe担体溶液8 mℓを加えてよく撹拌する。	2) Ce^{3+} 10 mg，Fe^{3+} 400 mg タンクは共沈用の50 ℓ
3) よく撹拌しながらアンモニア水を加えてpH 9.0にし，一晩放置して沈殿を沈降させる。	3) pHメータを用いて調整する。
4) サイフォンで上澄液を抜き，沈殿を遠心分離して集める。	4) 約3000 rpmで5分間遠心分離を行う。
5) 集めた沈殿はウォータバスで加温しながら硝酸30 mℓで溶解し，500 mℓビーカに移す。遠心沈殿管は水で洗浄しビーカに合わせる。	

操　　作	備　　考
6) 溶液に硝酸100 mℓと過酸化水素水2 mℓを加え，100 mℓまで濃縮する。	6) 有機物の多いときは，硝酸を追加する。
7) 水300 mℓを加えて希釈したのち，メンブランフィルタ（8 μm，47 mmφ）でろ過する。ろ液は1 ℓビーカに入れ，残渣は水で洗浄し，洗液はビーカに合わせる。	
8) ビーカに水を加えて全量を800 mℓにする。残渣は捨てる。	
9) 硝酸カルシウム溶液5 mℓを加えたのち，シュウ酸20 gとシュウ酸アンモニウム20 gを加え，よく撹拌する。	9) Ca 500 mg
10) アンモニア水を加えてpH 1.5に調整し，シュウ酸塩の沈殿を生成する。	
11) 沈殿はホットプレート（100℃）で加温し，十分に熟成させたのち，一晩放置する。	
12) 沈殿をメンブランフィルタ（8 μm，47mmφ）でろ過し，水で3回洗浄する。ろ液および洗液は捨てる。	
13) 沈殿をろ紙と共に磁製るつぼに入れ，砂浴上で乾燥したのち，電気炉700℃で1～2時間焼く。	
14) 放冷後，試料をるつぼから200 mℓビーカに移し，水を少量加えたのち，硝酸を少量ずつ滴下して溶解する。	14) 試料のほとんどが炭酸カルシウム塩であり，硝酸との反応が激しいので注意する。
15) るつぼに残った試料は，水を少量加えたのち，硝酸10 mℓと過酸化水素水1 mℓで溶解し，操作14)のビーカに合わせる。	
16) 再びるつぼに，硝酸10 mℓと過酸化水素水1mℓを加え，加温溶解して14)のビーカに合わせる。るつぼは水で洗浄し，洗液はビーカに合わせる。	
17) 溶液は砂浴上で30 mℓまで濃縮したのち，硝酸30 mℓを加え再び30 mℓまで濃縮し放冷する。	17) 濃縮はビーカに時計皿をして行い，乾固させないように注意する。
18) あらかじめ等量の硝酸（3+2）で10分間振とうしたTBP 30 mℓを入れた100 mℓ分液ロートに濃縮液を移す。	18) TBPを使用するときは，ゴム手袋をする。

操　　作	備　　考
19）ビーカを硝酸10mℓで洗浄し分液ロートに合わせる。	
20）ビーカに臭素酸ナトリウム溶液5mℓと硝酸10mℓを入れて洗浄し，分液ロートに合わせる。	
21）ビーカに硝酸10mℓを入れて洗浄し，分液ロートに合わせる。	
22）分液ロートを5分間振とうし，セリウムを抽出する。水相は無色であることを確認したのち捨てる。	22）分液ロートは，振とうする前に軽く2～3回振ってガス抜きを行う。
23）有機相に硝酸（3＋2）20mℓと臭素酸ナトリウム2mℓを加え，3分間振とうして洗浄し，洗液（水相）は捨てる。洗浄操作は，3回行う。	
24）有機相に硝酸（3＋2）20mℓと過酸化水素水2mℓを加え，5分間振とうしセリウムを逆抽出する。逆抽出液（水相）は100mℓビーカに集める。逆抽出操作は，2回行う。	
25）逆抽出液を砂浴上で蒸発乾固する。	
26）放冷後，過酸化水素水4滴と硝酸10mℓを加えて蒸発乾固し，有機物を分解する。操作は，3回行う。有機物が多いときは何回か繰り返す。	26）過酸化水素水は，試料をうるおすように滴下する。
27）砂浴からおろし，温かいうちに塩酸10mℓと過酸化水素水3滴を加え，完全に溶解する。	27）溶けないときは，さらに過酸化水素水を加え加温する。
28）あらかじめ塩酸で調製してある陰イオン交換カラムに溶液を通し，流出液を別の100mℓビーカに受ける。	28）妨害イオンはほとんど吸着して除かれる。
29）ビーカは塩酸10mℓに過酸化水素水1滴を加えて洗浄しイオン交換カラムに洗液を通す。洗浄操作は，2回行う。	
30）流出液を砂浴上で蒸発乾固する。	
31）放冷後，過酸化水素水4滴と硝酸10mℓを加え蒸発乾固し有機物を分解する。操作は3回行い完全に有機物を分解する。	
32）放冷後，過酸化水素水4滴と硝酸5mℓを加え，加温して完全に溶解する。加温は，過酸化水素	32）溶けないときは，さらに過酸化水素水数滴を加え，しばらく置いてから加

操　　作	備　　考
が分解するまで行う。	温するとよい。
33) ヨウ素酸溶液 20 mℓをビーカの内壁を洗うように加えたのち，臭素酸ナトリウム溶液5 mℓを加え，ヨウ素酸セリウム $Ce(IO_3)_4$ の黄色沈殿を生成する。	
34) 沈殿は砂浴上で突沸させないよう軽く振り混ぜながら十分に熟成させたのち，一晩放置する。	34) 振り過ぎると沈殿がビーカの壁に付きロスの原因となる。
35) あらかじめ秤量したメンブランフィルタ（3 μm, 24 mmφ）でヨウ素酸セリウムの沈殿をろ過する。ろ液は捨てる。	
36) 沈殿を水（10 mℓ／1回）で3回洗浄する。	
37) 沈殿をろ紙ごと放射能測定皿に移しデシケータ内で乾燥する。乾燥したのち秤量し，ろ紙の重量を差し引いて，沈殿の重量を求め回収率を算出する。	37) 乾燥は，デシケータ内で1日以上行い，完全に乾燥させる。
38) 銅吸収板（80 mg／cm^2）をのせ低バックグラウンド放射能測定装置で放射能を測定し，カウント数を S_1 とする。 バックグラウンド測定用試料として放射能測定皿にメンブランフィルタと銅吸収板（80 mg／cm^2）をのせて測定し，カウント数を B_1 とする。	38) ^{144}Ce の β 線をしゃへいできる厚さの吸収板を使用する。 核実験直後など ^{141}Ce の存在が予測される場合は，操作37）のあとさらに銅吸収板（120 mg／cm^2）をのせ放射能を測定する。 バックグラウンドの測定も銅吸収板（120 mg／cm^2）を追加して行う。 計数効率は，あらかじめ ^{144}Ce，^{141}Ce について，銅吸収板の厚さ毎に求めておく。
39) 6. 計算に従って放射性セリウムの量を求める。	

6. 計 算

$$C_4=\left(\frac{S_1}{t_{s1}}-\frac{B_1}{t_{b1}}\right)\times\frac{100}{E_1}\times\frac{100}{R}\times\frac{1}{W}\times\frac{1}{D_4}\times\frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C_4=\sqrt{\frac{S_1}{t_{s1}^2}+\frac{B_1}{t_{b1}^2}}\times\frac{100}{E_1}\times\frac{100}{R}\times\frac{1}{W}\times\frac{1}{D_4}\times\frac{1}{2.22}$$

ここで,

C_4 : ^{144}Ceの放射能濃度（pCi／ℓ）

σC_4 : C_1 の標準偏差（1σ）

S_1 : 80 mg／cm^{2}の銅吸収板をのせた時のカウント数

B_1 : 80 mg／cm^{2}の銅吸収板をのせた時のバックグラウンドのカウント数

t_{s1} : S_1 の計数時間（分）

t_{b1} : B_1 の計数時間（分）

E_1 : 80 mg／cm^{2}の銅吸収板をのせた時の^{144}Prの計数効率（%）（S. 60. 4. 1 より銅吸収板による外部吸収は，計数効率で補正する。）

R : 回収率（%）$=\dfrac{\text{沈殿の重量（mg）・Ceの質量}}{\text{担体の量（mg）・Ce(IO}_3\text{)}_4\text{の質量}}\times 100$

W : 供試料（ℓ）

D_4 : 試料採取日から測定完了日までの期間における^{144}Ceの減衰補正（$T_{1/2}$: 285日）

また，核実験直後など^{141}Ceの存在が予測される時は次式に従って計算する。

$$C_4=\left(\frac{S_2}{t_{s2}}-\frac{B_2}{t_{b2}}\right)\times\frac{100}{E_3}\times\frac{100}{R}\times\frac{1}{W}\times\frac{1}{D_4}\times\frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C_4=\sqrt{\frac{S_2}{t_{s2}^2}+\frac{B_2}{t_{b2}^2}}\times\frac{100}{E_3}\times\frac{100}{R}\times\frac{1}{W}\times\frac{1}{D_4}\times\frac{1}{2.22}$$

$$C_1=\left[\left(\frac{S_1}{t_{s1}}-\frac{B_1}{t_{b1}}\right)\times\frac{100}{E_2}-\left(\frac{S_2}{t_{s2}}-\frac{B_2}{t_{b2}}\right)\times\frac{100\cdot E_1}{E_2\cdot E_3}\right]\times\frac{100}{R}\times\frac{1}{W}\times\frac{1}{D_1}\times\frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C_1=\sqrt{\left(\frac{S_1}{t_{s1}^2}+\frac{B_1}{t_{b1}^2}\right)\times\left(\frac{100}{E_2}\right)^2+\left(\frac{S_2}{t_{s2}^2}+\frac{B_2}{t_{b2}^2}\right)\times\left(\frac{100\cdot E_1}{E_2\cdot E_3}\right)^2}\times\frac{100}{R}\times\frac{1}{W}\times\frac{1}{D_1}\times\frac{1}{2.22}$$

ここで,

C_1 ： ^{141}Ceの放射能濃度（pCi／ℓ）

σC_1 ： C_1 の標準偏差（1σ）

S_2 ： 200 mg／cm^2 の銅吸収板をのせた時のカウント数

B_2 ： 200 mg／cm^2 の銅吸収板をのせた時のバックグラウンドのカウント数

t_{s2} ： S_2 の計数時間（分）

t_{b2} ： B_2 の計数時間（分）

E_2 ： 80 mg／cm^2 の銅吸収板をのせた時の^{141}Ceの計数効率（％）

E_3 ： 200 mg／cm^2 の銅吸収板をのせた時の^{144}Prの計数効率（％）

D_1 ： 試料採取日から測定完了日までの期間における^{141}Ceの減衰補正（$T_{1/2}$： 32.5日）

7. 解説と文献

この方法は従来のMIBKによる抽出法またはTBPによるCe（Ⅳ）の抽出法を簡素化し改良したものである。

Ce（Ⅳ）の抽出については文献1), 2)に示されている。

文　献

1） J. C. Warf, J. Am. Chem. Soc. 71, 3257～8（1949）

2）大和他, 日本原子力学会47年年会（東海大学）
要旨集Ⅱ分冊1－7（P. 109）

3） PG－Report 205（W）" Analytical Method for Reactor Fuel Processing and Effluent Treatment Plant Solutions "

4）木村他, 分析化学6, 719～723（1957）

5）塩崎・背戸, 原安協・化学分科会分析法マニュアル
"海水中の放射性セリウム, ルテニウムの系統分析法"（1968）

6）重松他, 分析化学20, 575～581（1971）

8. 工程図

試　料　20 ℓ ← HNO_3 100 mℓ

タンク

← Ce 担体 (10 mg／mℓ) 1 mℓ
← Fe 担体 (50 mg／mℓ) 8 mℓ
} 撹拌しながら入れる

pH 調整　← NH_4OH …… pH 9.0

放　置　一晩

分　離

沈　殿　　上　澄 → サイフォンで抜き，捨てる

遠心分離　約 3000 rpm　5 分間

沈　殿　　上　澄
← HNO_3 30 mℓ　　捨てる

加温溶解

500 mℓ ビーカ

← HNO_3 100 mℓ
← H_2O_2 2 mℓ

加熱濃縮　100 mℓ まで

← 水 300 mℓ

ろ　過　メンブランフィルタ (8 μm, 47 mmφ)

ろ　液　　残　渣 → 捨てる
洗　液　← 水で洗浄

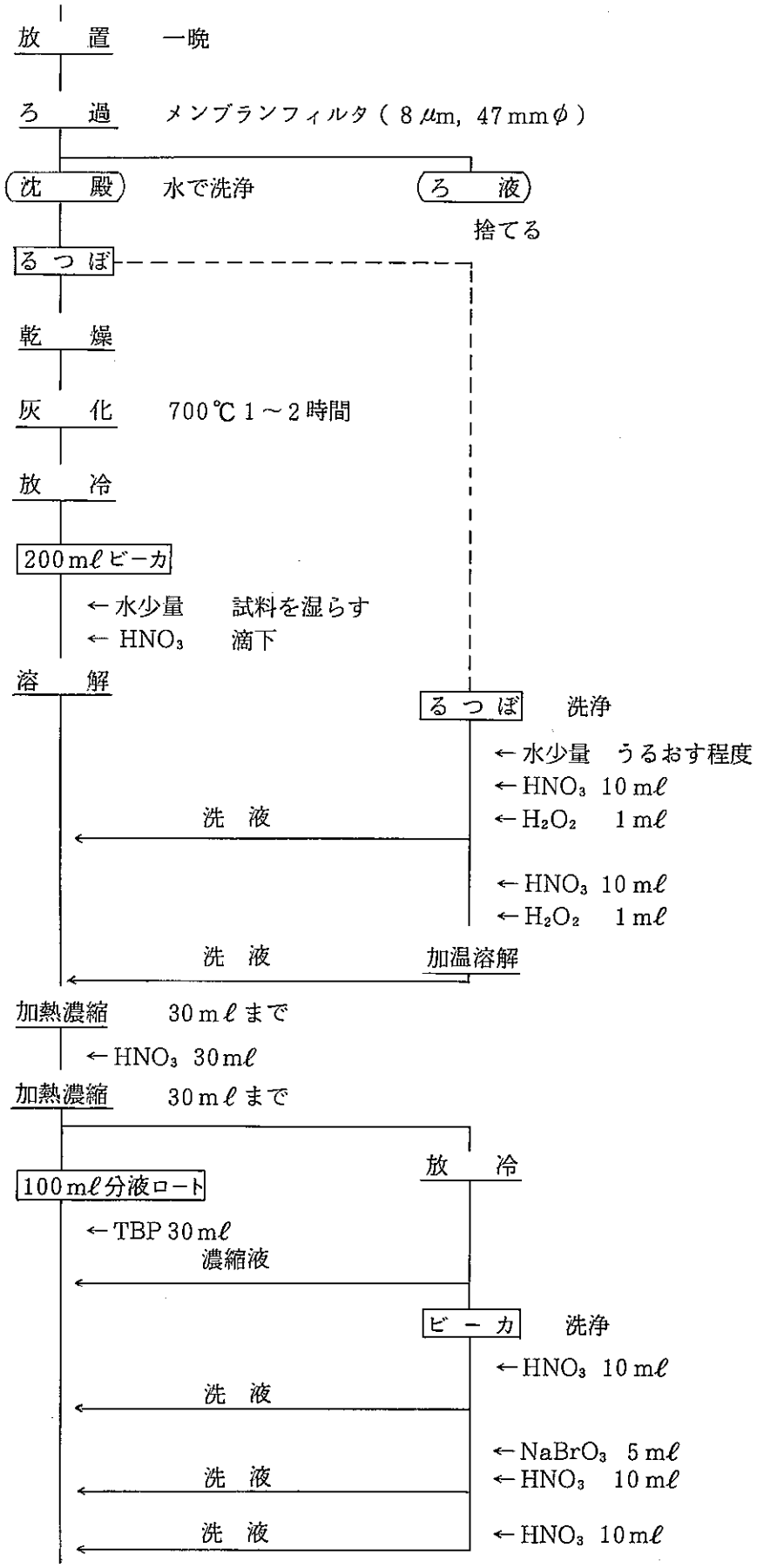
1 ℓ ビーカ　← 水　全量 800 mℓ

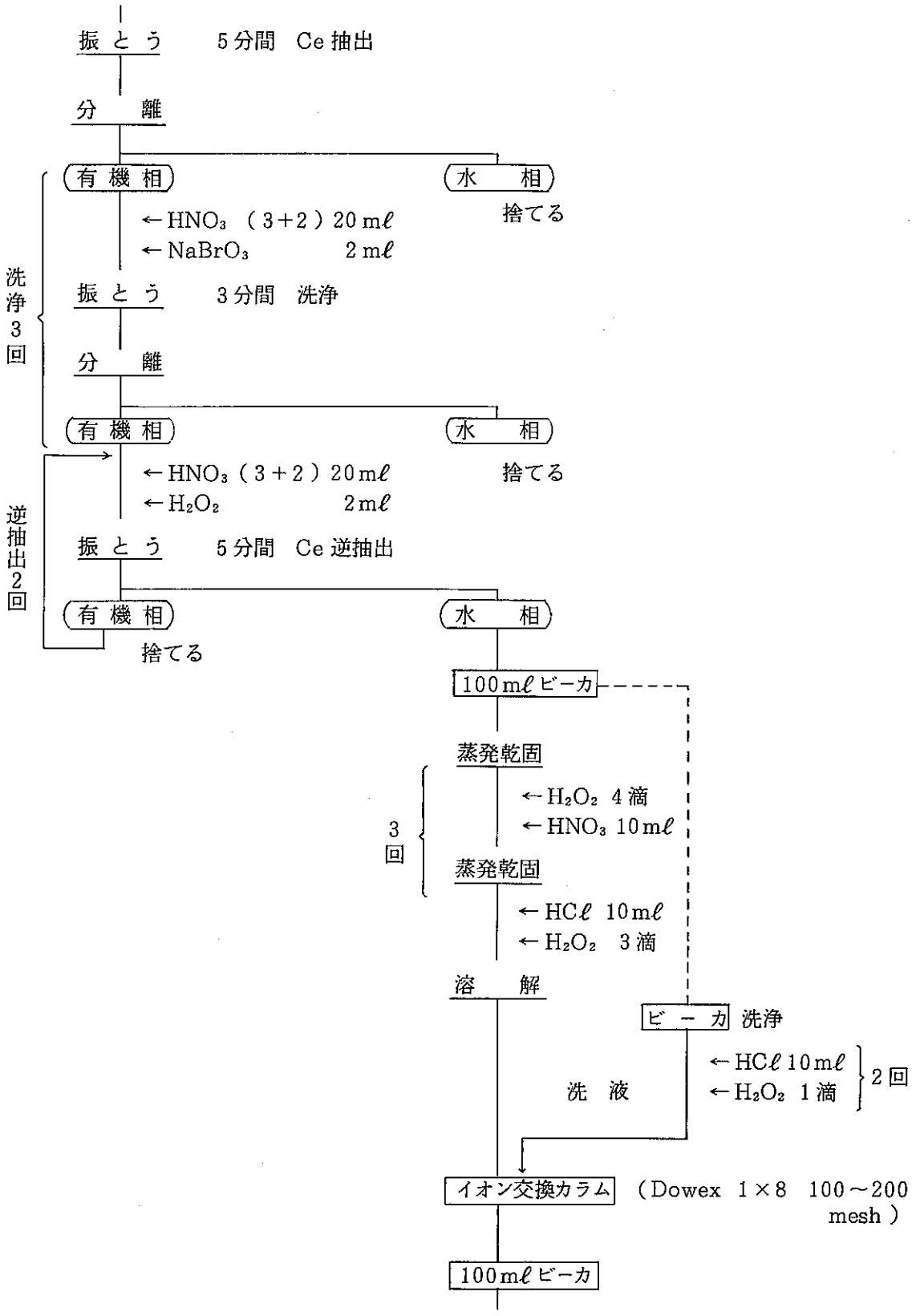
← $Ca(NO_3)_2$ (100 mg／mℓ) 5 mℓ
← $H_2C_2O_4$ 20 g
← $(NH_4)_2C_2O_4$ 20 g

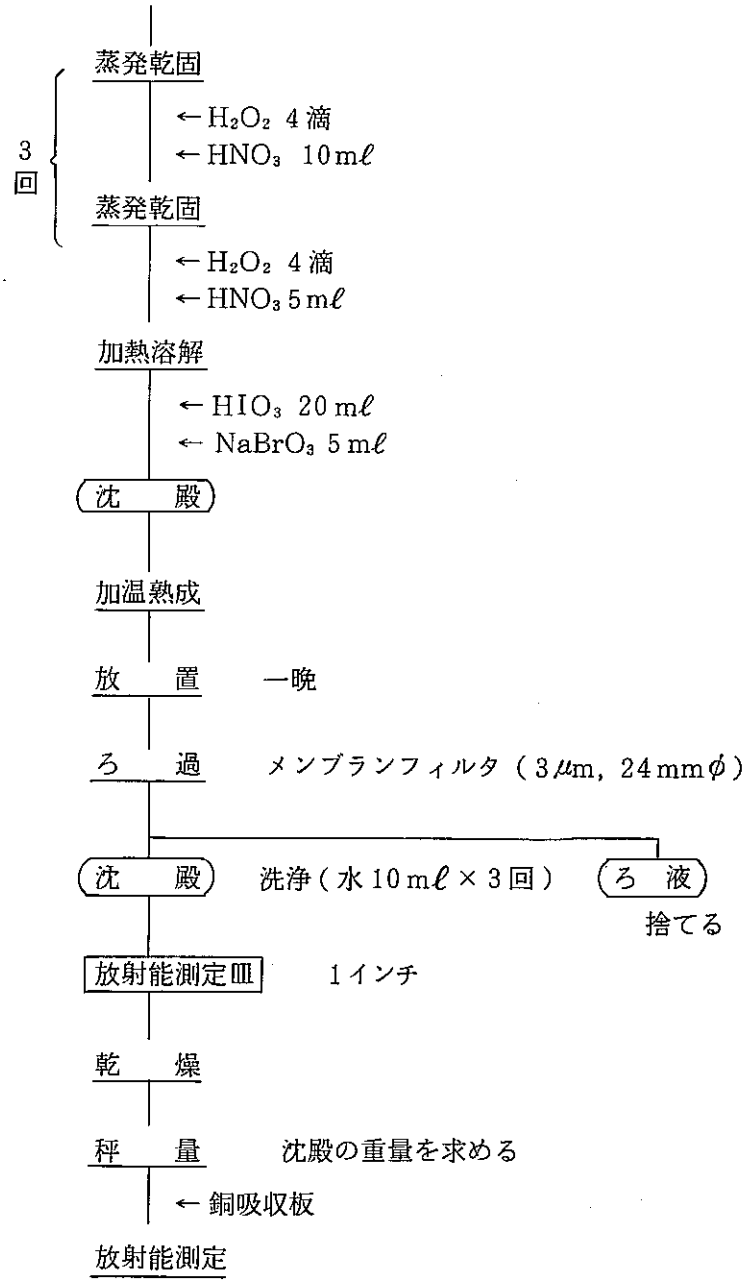
pH 調整　← NH_4OH　pH 1.5

沈　殿

加温熟成


放　置　一晩
ろ　過　メンブランフィルタ（8 μm, 47 mmφ）
沈　殿　水で洗浄
ろ　液
捨てる
るつぼ
乾　燥
灰　化　700℃ 1～2時間
放　冷
200 mℓビーカ
←水少量　試料を湿らす
← HNO_3　滴下
溶　解
るつぼ　洗浄
←水少量　うるおす程度
← HNO_3 10 mℓ
← H_2O_2 1 mℓ
洗　液
← HNO_3 10 mℓ
← H_2O_2 1 mℓ
洗　液
加温溶解
加熱濃縮　30 mℓまで
← HNO_3 30 mℓ
加熱濃縮　30 mℓまで
放　冷
100 mℓ分液ロート
←TBP 30 mℓ
濃縮液
ビーカ　洗浄
← HNO_3 10 mℓ
洗　液
← $NaBrO_3$ 5 mℓ
← HNO_3 10 mℓ
洗　液
洗　液
← HNO_3 10 mℓ


振とう　5分間　Ce抽出
分　離
有機相
水　相
捨てる
←HNO_3 (3+2) 20mℓ
←$NaBrO_3$ 2mℓ
洗浄3回
振とう　3分間　洗浄
分　離
有機相
水　相
捨てる
←HNO_3 (3+2) 20mℓ
←H_2O_2 2mℓ
逆抽出2回
振とう　5分間　Ce逆抽出
有機相
水　相
捨てる
100mℓビーカ
蒸発乾固
←H_2O_2 4滴
←HNO_3 10mℓ
3回
蒸発乾固
←HCℓ 10mℓ
←H_2O_2 3滴
溶　解
ビーカ 洗浄
←HCℓ 10mℓ
←H_2O_2 1滴
2回
洗　液
イオン交換カラム
(Dowex 1×8 100〜200 mesh)
100mℓビーカ


蒸発乾固
← H_2O_2 4滴
← HNO_3 10mℓ
3回
蒸発乾固
← H_2O_2 4滴
← HNO_3 5mℓ
加熱溶解
← HIO_3 20mℓ
← $NaBrO_3$ 5mℓ
沈　殿
加温熟成
放　置　一晩
ろ　過　メンブランフィルタ（3μm, 24mmφ）
沈　殿
洗浄（水10mℓ×3回）
ろ　液
捨てる
放射能測定Ⅲ　1インチ
乾　燥
秤　量　沈殿の重量を求める
← 銅吸収板
放射能測定

海水中の^{239,240}Pu分析法

1. 要　旨

海水中のプルトニウムを水酸化第二鉄と共沈させ捕集する。沈殿を硝酸に溶解し陰イオン交換分離を行なったのち，ステンレス板上に電着する。シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で定量する。

2. 適用範囲

本法は，海水中のプルトニウムの分析に適用する。B. G 0.008 cpm，計数時間80,000秒，計数効率25％，分析回収率60％の場合，B. Gの標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は0.05 pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試　薬

1) ^{236}Pu標準溶液：2 dpm／mℓ（正確に1 mℓを電着し当該検出器で測定し壊変率を求めておく。）
2) 硝　酸　HNO_3：硝酸，硝酸（3＋2）
3) 塩　酸　HCℓ：塩酸（7＋3）
4) 硫　酸　H_2SO_4：硫酸（1＋19）
5) アンモニア水　NH_4OH：アンモニア水，アンモニア水（1＋1），アンモニア水（1＋100）
6) 過酸化水素水　H_2O_2（30％）
7) 過塩素酸　$HClO_4$（60％）
8) Fe担体溶液（50 mg Fe／mℓ）：塩化第二鉄（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）242 gを塩酸50 mℓに溶解し水で正確に1 ℓとする。
9) チモールブル指示薬：チモールブル100 mgをアルコール100 mℓに溶解する。
10) 溶離液　ヨウ化水素酸−塩酸混合溶液（HI：0.1 M，HCℓ：8 M）：ヨウ化水素酸（57％）13.6 mℓと塩酸708 mℓを混合し水で正確に1 ℓとする。
11) 水酸化ナトリウム溶液　NaOH：水酸化ナトリウム溶液（120 g／ℓ）
12) 陰イオン交換樹脂：Dowex 1×8（100〜200 mesh）を次のようにコンディショニング（Conditioning）する。
    ① 樹脂500 mℓを3 ℓのビーカに入れ，2 ℓの水を加えよく撹拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

② 水酸化ナトリウム溶液（120gNaOH／ℓ）を1ℓ加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

③ 塩酸（1＋1）2ℓを加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

④ ①の要領で樹脂を水洗する。

⑤ 水に浸したまま保存する。

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

器　具

1）イオン交換用カラム　：　図1

2）塩化ビニールタンク　：　200ℓ

3）電着セル　：　図2

4）電着板　：　厚さ1mm，直径24.5mmのステンレス板（SUS−316）

5）電着装置

6）シリコン半導体検出器（有効面積450 mm^2）

7）α線自動解析装置

8）電熱器

4. 安　全

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

2）蒸発乾固中は不測の事態に備え，フード扉を所定の高さに調節する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1）海水100ℓを塩化ビニールタンクに採取し，硝酸500mℓをかきまぜながら加える。 2）Fe担体溶液40mℓをかきまぜながら加える。 3）^{236}Pu標準溶液を正確に0.5mℓかきまぜながら加える。 4）アンモニア水をかきまぜながら加えpH 8とする。 5）沈殿が沈降するまで（一晩）放置する。 6）上澄み液を捨て沈殿を残液と共に5ℓビーカに移し，加温し放置する。	6）沈殿を移し替える際，タンクおよびビーカはアンモニア水（1+100）で洗浄する。

操　　作	備　　考
7) 上澄み液をできるだけ捨て，沈殿を残液と共に2ℓビーカに移し，数時間放置する。	
8) 上澄み液を捨て，沈殿を残液とともに遠沈管に移し，遠心分離を行い上澄み液を捨てる。この操作を繰り返し沈殿を濃縮する。	8) 遠心分離時間は2500 rpmで5分間行う。
9) アンモニア水(1＋100)100 mℓを加え，よくかきまぜたのち，遠心分離を行い上澄み液を捨てる。	
10) 温硝酸(3＋2)約100 mℓで溶解する。	
11) 溶液がシロップ状になるまで濃縮する。硝酸(3＋2)200 mℓ，過酸化水素水1 mℓを加え時計皿で蓋をして30分間煮沸する。	
12) 冷却後，メンブランフィルタ(3.0 μm 47mmφ)でろ過し300 mℓビーカに受ける。硝酸(3＋2)で洗浄し，残渣は捨てる。	
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1 mℓ／min以下で通す。	
14) 硝酸(3＋2)10 mℓずつ10回，塩酸(7＋3)10 mℓずつ10回順次カラムを洗浄する。	
15) 溶離液40 mℓを通しプルトニウムを溶離する。	
16) 溶出液は50 mℓビーカに受け蒸発乾固する。	
17) 過塩素酸1 mℓを加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	17) 過塩素酸は可燃物と接触すると発火の危険があるので取り扱いに注意すること。
18) 硫酸(1＋19)10 mℓを加え加熱溶解する。	
19) 冷却後チモールブル指示薬を1滴滴下する。	
20) チモールブルのピンク色が黄色に変色するまでよく撹拌しながらアンモニア水(1＋1)を滴下する。	
21) よく撹拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸(1＋19)を滴下する。ピンク色を呈したのち，さらに3滴過剰に硫酸(1＋19)を滴下する。	21) この操作で溶液のpHが約2となる。
22) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカを水で洗い，洗液も加える。	22) 電着セルを図2に示す。

操　　作	備　　考
23) 白金電極の先が電着液につかるようにし，電着装置にセットする。DC 1 Aで 2 時間以上通電する。 24) 2滴のアンモニア水（1＋1）を滴下し，さらに 1 分間通電する。 25) 装置からセルを外し，電解液を捨てる。セルの内側をよく洗浄したのち，電着板を取り出す。 26) 電着板を水でよく洗い乾燥後，電熱器上で 5 分間電着板を焼付ける。 27) 電着試料はシリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	27) 測定・解析は，α線自動解析装置取扱いマニュアルに従う。

6. 計　算

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

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

$$R = \frac{\dfrac{S_2}{t_s} - \dfrac{B_2}{t_b}}{\dfrac{E}{100} \cdot K} \cdot 100$$

ここで

C ： Pu − 239，240 放射能濃度（pCi／ℓ）

σC ： Pu − 239，240 放射能濃度の誤差（1σ）

K ： スパイクした Pu − 236 量（dpm）

σk ： スパイクした Pu − 236 量誤差

t_s ： 試料測定時間（分）

t_b ： B.G測定時間（分）

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

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

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

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

R ： 回 収 率 (%)

E ： 計数効率 (%)

W ： 供 試 量 (ℓ)

7. 文 献

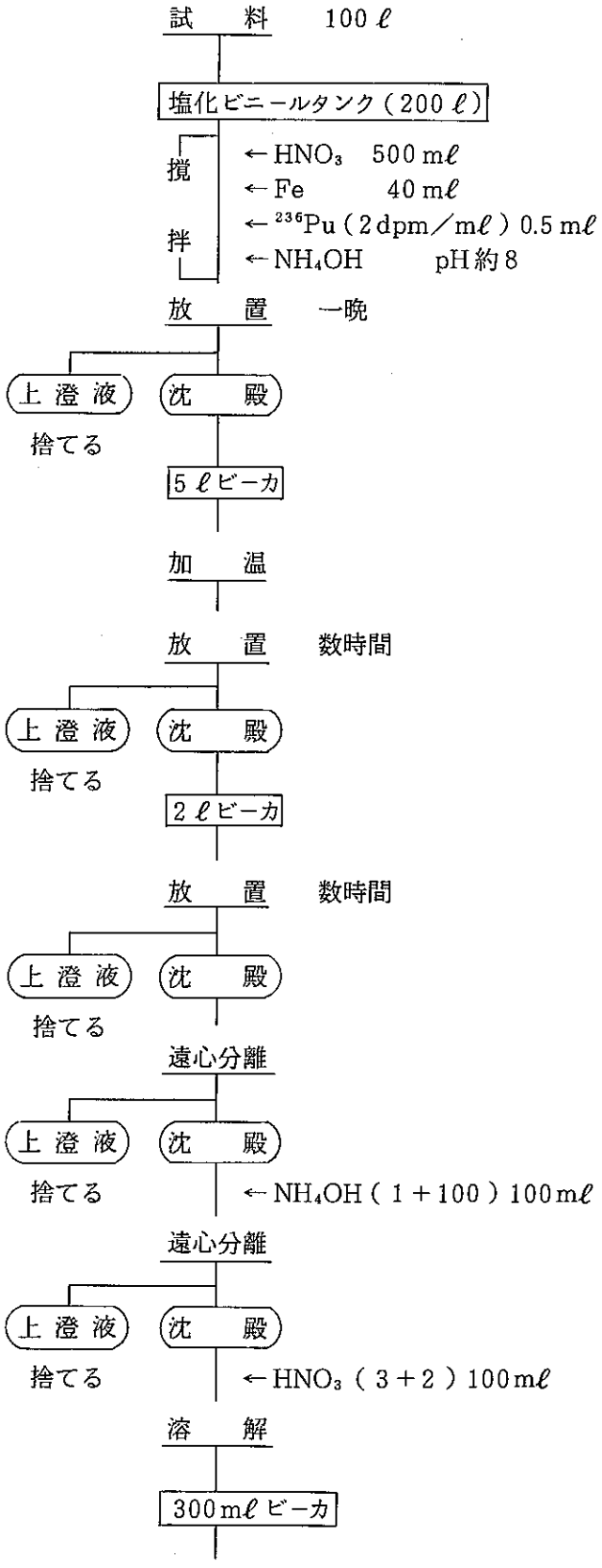
1) 井上義和, 阪上正信 ： Journal of Radiation Research 11 − 2, 98 ～ 106 (1970)

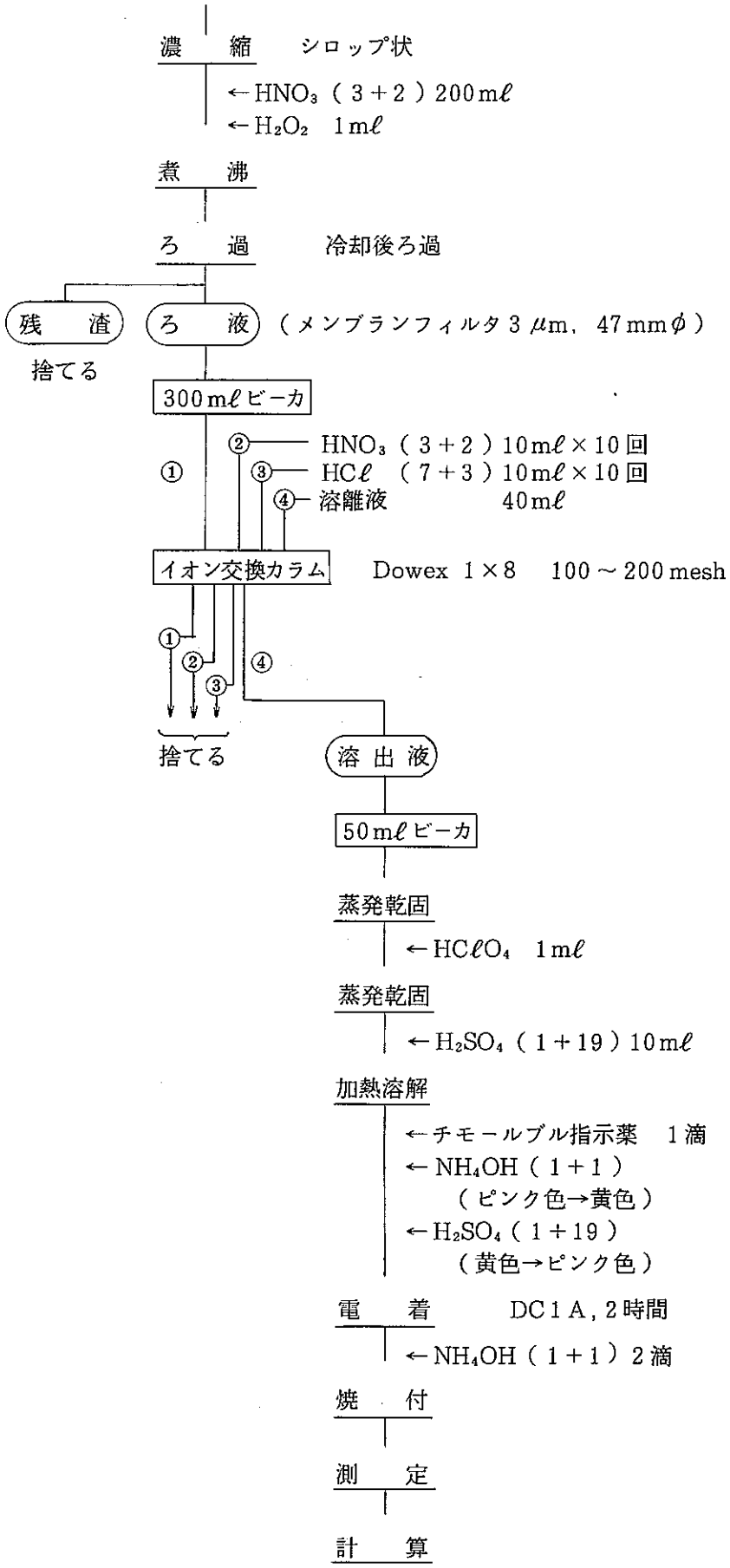
2) Norton Y. Chu : Anal. Chem, 43 (3), 449 (1971)

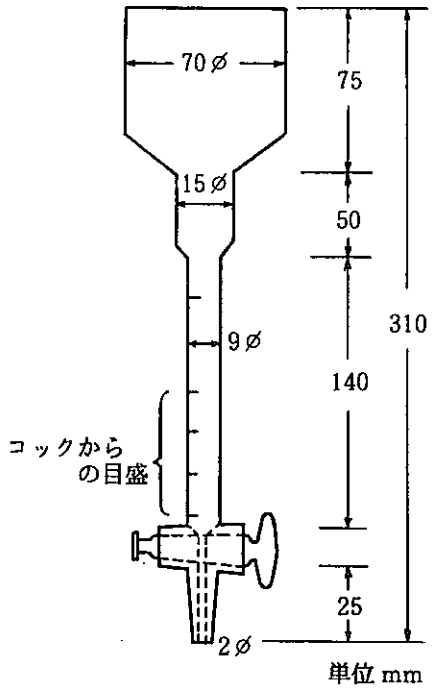
3) 長沢, 圷 ： 原燃公社東海事業所資料, No. 9 極微量プルトニウムの分析法の研究 (昭和 42 年 6 月 5 日)

4) 阪上正信, 今井利夫 ： 第 15 回日本放射線影響学会 (1972, 1A − 21)

8. 工程図


試　料　100 ℓ
塩化ビニールタンク（200 ℓ）
撹拌
← HNO_3　500 mℓ
← Fe　40 mℓ
← ^{236}Pu（2 dpm／mℓ）0.5 mℓ
← NH_4OH　pH約8
放　置　一晩
上澄液
沈　殿
捨てる
5 ℓビーカ
加　温
放　置　数時間
上澄液
沈　殿
捨てる
2 ℓビーカ
放　置　数時間
上澄液
沈　殿
捨てる
遠心分離
上澄液
沈　殿
捨てる
← NH_4OH（1＋100）100 mℓ
遠心分離
上澄液
沈　殿
捨てる
← HNO_3（3＋2）100 mℓ
溶　解
300 mℓビーカ


濃　縮　シロップ状
←HNO_3（3＋2）200mℓ
←H_2O_2　1mℓ
煮　沸
ろ　過　冷却後ろ過
残　渣
ろ　液
（メンブランフィルタ 3 μm，47mmφ）
捨てる
300mℓビーカ
①
②
③
④
HNO_3（3＋2）10mℓ×10回
HCℓ（7＋3）10mℓ×10回
溶離液　40mℓ
イオン交換カラム
Dowex 1×8　100～200mesh
捨てる
溶出液
50mℓビーカ
蒸発乾固
←$HClO_4$　1mℓ
蒸発乾固
←H_2SO_4（1＋19）10mℓ
加熱溶解
←チモールブル指示薬　1滴
←NH_4OH（1＋1）
（ピンク色→黄色）
←H_2SO_4（1＋19）
（黄色→ピンク色）
電　着　DC1A，2時間
←NH_4OH（1＋1）2滴
焼　付
測　定
計　算



材質：パイレックスガラス

図1　イオン交換カラム

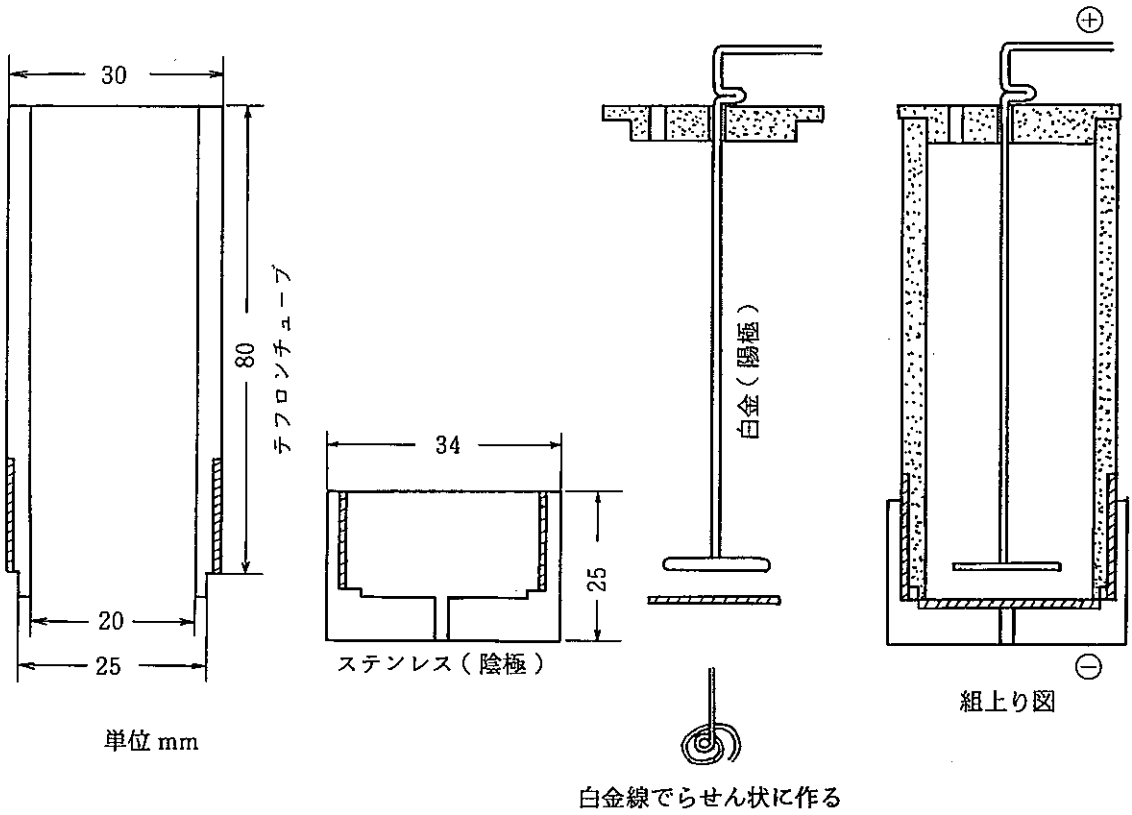


図2　電　着　セ　ル

海水中の^{241}Am分析法

1. 要 旨

海水中のアメリシウムを水酸化第二鉄と共沈させ捕集する。沈殿を硝酸に溶解したのち硝酸系陰イオン交換を行い，シュウ酸カルシウムと共沈させ，沈殿を灰化する。塩酸に溶解後塩酸系陰イオン交換を行い，さらに硝酸系陰イオン交換を行う。最後に鉱酸－メタノール系の陰イオン交換によりアメリシウムを希土類元素と分離し，電着する。シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で定量する。

2. 適用範囲

本法は，海水中の^{241}Amの分析に適用する。B.G 0.008 cpm計数時間200,000秒，計数効率25%，分析回収率60%の場合，B.G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は0.03 pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試 薬

1) ^{244}Cm標準溶液：1 dpm／mℓ（正確に1 mℓ電着し，当該検出器で測定し壊変率を求めておく。）
2) 硝酸 HNO_3：硝酸，硝酸（3＋2）
3) 塩酸 HCℓ：塩酸（6＋1），塩酸（1＋1）
4) 硫酸 H_2SO_4：硫酸（1＋19）
5) 過塩素酸 $HClO_4$（60%）
6) アンモニア水 NH_4OH：アンモニア水，アンモニア水（1＋1），アンモニア水（1＋100）
7) 過酸化水素水 H_2O_2（30%）
8) 水酸化ナトリウム溶液 NaOH：水酸化ナトリウム溶液（120 g／ℓ）
9) チモールブル指示薬：チモールブル指示薬100 mgをアルコール100 mℓに溶解する。
10) 塩化アンモニウム NH_4Cl
11) シュウ酸（無水） $H_2C_2O_4$
12) シュウ酸アンモニウム $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$
13) Fe担体溶液（20 mg Fe／mℓ）：塩化第二鉄（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）97.6 gを塩酸50 mℓに溶解して水で1 ℓにする。
14) Ca担体溶液（100 mg Ca／mℓ）：特級硝酸カルシウム（$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$）294.6 gを水で溶解して500 mℓとする。

15) チオシアン酸アンモニウム　NH_4SCN（金属性スプーンを使用しないこと。）

16) メタノール（特級）　CH_3OH

17) 鉱酸−メタノール混合溶液

次の3種類の混合溶液を作り，褐色瓶に密栓して保存する。

(1)　1 MHNO_3 − 93 %CH_3OH

1 ℓのメスフラスコにメタノール100 mℓを入れ，次に硝酸75 mℓを加え撹拌する。メタノールを標線まで加えよく撹拌する。

(2)　0.1 MHCℓ − 0.5 MNH_4SCN − 80 % CH_3OH

チオシアン酸アンモニウム40 gをプラスチック製のスプーンで200 mℓのビーカに秤り，先のビーカに100 mℓずつ加えて，チオシアン酸アンモニウムを溶解し，1 ℓのメスフラスコへ入れる。塩酸8.6 mℓを加え水で標線に合わせる。

(3)　1.5 MHCℓ − 86 % CH_3OH（アメリシウム溶離液）

メタノール860 mℓを秤り，そのうちの100 mℓを1 ℓのメスフラスコに入れ塩酸130 mℓを加える。次に残りのメタノールを入れ，水で1 ℓとする。

18) 陰イオン交換樹脂

(1)　Dowex 1 × 8（100 ～ 200 mesh）……硝酸系，塩酸系イオン交換用

次のようにコンディショニングする。

①　樹脂500 mℓを3 ℓのビーカに入れ，2 ℓの水を加えて，よく撹拌する。静置し，樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

②　水酸化ナトリウム溶液（120 g NaOH／ℓ）を1 ℓ加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

③　1 ℓの水を加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

④　塩酸（1＋1）2 ℓを加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

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　使用直前に図1のカラムにつめ水10 C.Vを流す。硝酸系イオン交換の場合は，硝酸（3＋2）10.C.Vを，塩酸系イオン交換の場合は，塩酸（6＋1）5C.V流す。

(2)　Dowex 1 × 4（100 ～ 200 mesh）……鉱酸−メタノール系イオン交換用

次のようにコンディショニングする。

①　樹脂500 mℓを3 ℓのビーカに入れ，2 ℓの水を加えてよく撹拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

②　1 M硝酸1 mℓを加え，よく撹拌し，静置後上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

③　1 M硝酸− 93 %メタノール混液を1 ℓ加えよく撹拌し，静置後上澄みをデカンテーシ

ョンにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

④ 使用直前に図2のカラムにつめ樹脂の上部を1M硝酸− 93%メタノール5mℓ で満たし，時計皿でカラムに蓋をする。

器 具

1) イオン交換用カラム：図1，図2

2) マイクロチューブポンプ：流速 0.2 ～ 2.0 mℓ／min

チューブ：内径 1.5 mm 外径 3.2 mm

3) 電着セル：図3

4) 電着板：厚さ 1 mm，直径 24.5 mm のステンレス板（SUS − 316 ）

5) 電着装置

6) シリコン半導体検出器（有効面積 450 mm^2）

7) α線自動解析装置

8) 電熱器

4. 安 全

1) 硝酸，塩酸，硫酸，過塩素酸，過酸化水素水あるいは，アンモニア水，水酸化ナトリウム溶液の皮ふ，眼への飛散または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

2) メタノールは引火性が高いので使用場所周辺の火気に注意する。

3) メタノール−鉱酸系のイオン交換の際，溶離液中にチオシアン酸イオン（SCN^-）が残留していると加熱中に突沸する恐れがあるので1M硝酸− 93%メタノールで充分洗浄した後，溶離する。

4) チオシアン酸イオン（SCN^-）を含む廃液等に硝酸などの酸化剤を加えて加熱すると，分解反応が急激に進行し，爆発する恐れがあるのでこの操作をしてはならない。イオン交換の廃液は水で充分希釈して廃棄すること。

5) 蒸発乾固中は不測の事態に備え，フードの扉を所定の高さに調節する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 海水100 mℓを塩化ビニールタンクに採取し，硝酸500 mℓをかきまぜながら加える。	
2) Fe担体溶液40 mℓをかきまぜながら加える。	
3) ^{244}Cm標準溶液を正確に0.5 mℓかきまぜながら加える。	
4) アンモニア水をかきまぜながら加えpH 8 に調整する。	
5) 沈殿が沈降するまで（一晩）放置する。	
6) 上澄み液を捨て，沈殿を残液と共に5 ℓビーカに移し，加温し放置する。	6) 沈殿を移し替える際，タンクをアンモニア水（1＋100）で洗浄する。
7) 上澄み液をできるだけ捨て沈殿を残液と共に，2 ℓビーカに移し，数時間放置する。	7) 5 ℓビーカはアンモニア水(1+100)で洗浄する。
8) 上澄み液を捨て沈殿を残液と共に遠沈管に移し，遠心分離を行い上澄み液を捨てる。この操作を繰り返し沈殿を捕集する。	8) 遠心分離は，2500 rpmで5分間行う。
9) アンモニア水（1＋100）100 mℓを加え，よくかきまぜたのち遠心分離を行い上澄み液を捨てる。	
10) 温硝酸（3＋2）約100 mℓを加え，沈殿を溶解し，1 ℓビーカに移す。遠沈管は水で洗浄する。	
11) 溶液がシロップ状になるまで濃縮後，硝酸（3＋2）200 mℓ，過酸化水素水1 mℓを加え，加熱溶解する。	11) 沸騰するまで加熱する。
12) 冷却後，メンブランフィルタ（3.0 μm，47mmφ）でろ過し300 mℓビーカに受ける。残渣は捨てる。	
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1 mℓ／min以下で通す。	13) 試料中のPu，Thなどが除去される。流出液がアメリシウム分析試料である。
14) 硝酸（3＋2）10 mℓずつ10回カラムを洗浄する。流出液は1 ℓビーカに受け，150 mℓ程度まで加熱濃縮する。	
15) 水500 mℓを加え撹拌しながら，Ca担体溶液5 mℓ，シュウ酸10 g，シュウ酸アンモニウム10 gを加える。	15) 試料中にCaが多量に含まれている時はCaの添加を省いてもよい。
16) アンモニア水を加えpH1.8に調整する。	

操　　作	備　　考
17) シュウ酸カルシウムの白色沈殿が沈降するまで加温熟成する。	
18) メンブランフィルタ(8 μm, 47 mmφ)でろ過し, 0.1%シュウ酸アンモニウム溶液でビーカおよび沈殿を洗浄する。ろ液, 洗液は捨てる。	
19) 沈殿をろ紙とともに磁製るつぼに移す。砂浴上で充分乾燥させてから電気炉に入れ, 550℃で2時間灰化する。	
20) 灰化した試料を300 mℓビーカに移し, 少量の水で湿らせた後, 塩酸30 mℓを加えて溶解する。	20) 残渣が多く溶けにくい時は, さらに塩酸を追加する。
21) 水150 mℓ, Fe担体溶液1 mℓ, 塩化アンモニウム10 gを加えアンモニア水で中和し水酸化物沈殿を生成させる。	
22) 加温熟成後ろ紙(5A, 15 Cmφ)でろ過し, 沈殿およびビーカを温アンモニア水(1+100)で洗浄する。ろ液, 洗液は捨てる。	
23) 沈殿を塩酸(7+3) 20 mℓで溶かし200mℓビーカに受ける。温水でろ紙を洗浄する。	
24) 砂浴上で蒸発乾固したのち, 塩酸(6+1)20 mℓを加え溶解する。	
25) 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1 mℓ/min以下で通す。	25) この操作で試料中の極微量のPu, U Bi, Poなどを除去する。流出液がアメリシウム分析試料となる。
26) 塩酸(6+1) 10 mℓずつ5回カラムを洗浄する。	
27) 25), 26)の流出液を100 mℓビーカに受け蒸発乾固する。	
28) 硝酸(3+2) 20 mℓ, 過酸化水素水2〜3滴を加え, 時計皿で蓋をして加熱溶解する。	
29) 放冷後, 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1 mℓ/min以下で通す。	29) 試料中のThを完全に除去するためこの操作を行う。流出液がアメリシウム分析試料となる。
30) 硝酸(3+2) 10 mℓずつ3回カラムを洗浄し流出液を100 mℓビーカに受け蒸発乾固する。	

操　　作	備　　考
31) 硝酸5mℓ，過酸化水素水0.5mℓを加え蒸発乾固する。	31) 蒸発乾固中に白色沈殿（主にTi）が生成した場合は，メンブランフィルタ（0.45 μm，47mmφ）でろ過する。
32) 硝酸1mℓ，過酸化水素水2～3滴を加え，加温溶解する。	32) ビーカを時々振りながら溶解する。
33) 放冷後，メタノール12.6mℓを加え，よく撹拌する。	33) メタノールの揮散に注意し手早く行う。
34) 図2のカラムに樹脂（Dowex 1 × 4）5mℓをつめ1M硝酸−93%メタノール混液10mℓを通し，樹脂上1cmの液面の高さでカラムのコックを閉じる。	34) カラムは，時計皿で蓋をしておく。
35) マイクロチューブポンプにチューブをセットし，一端（吸入側）をカラムと接続する。	
36) 33)の溶液をイオン交換カラムに移し，カラムのコックを開けポンプの流速を0.3mℓ/min 以下にセットしてPOWERスイッチをONにする。	
37) 1M硝酸−93%メタノール混液を10mℓずつ2回，0.1M塩酸−0.5Mチオシアン酸アンモニウム−80%メタノール混液を10mℓずつ6回，1M硝酸−93%メタノール混液を10mℓずつ3回流し，カラムを洗浄する。流出液は捨てる。	37) 液が切れると気泡が入り，以後の洗浄が不可能となるので，常に樹脂上に液があるようにする。
38) アメリシウム溶離液50mℓを通し，アメリシウムを溶離する。溶出液は，100mℓビーカに受け，ホットプレート上，80℃で蒸発する。	38) アルコールを完全に揮発してから次の操作を行う。
39) 硝酸5mℓ，過酸化水素水1mℓを加え蒸発乾固する。この操作を繰り返す。	
40) 放冷後，過塩素酸1mℓを加え，白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	40) 過塩素酸は，可燃物と接触すると発火の危険があるので，取り扱いに注意する。
41) 硫酸（1＋19）10mℓを加え加熱溶解する。冷却後チモールブル指示薬を1滴，滴下する。	
42) チモールブルのピンク色が黄色に変色するまでよく撹拌しながらアンモニア水（1＋1）を滴下する。	

操　　作	備　　考
43） よく撹拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸（１＋19）を滴下する。ピンク色を呈したのちさらに３滴過剰に硫酸（１＋19）を滴下する。	43） この操作で溶液のpHが約2となる。
44） 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカを水で洗浄し，洗液も加える。	44） 電着セルを図３に示す。
45） 白金電極の先が電着液につかるようにし，電着装置をセットする。DC１Aで２時間以上通電する。	
46） ２滴のアンモニア水（１＋１）を滴下し，さらに１分間通電する。	
47） 装置からセルを外し，電解液を捨てる。セルの内側をよく洗浄したのち，電着板を取り出す。	
48） 電着板を水でよく洗い，乾燥後，電熱器上で５分間電着板を焼付ける。	
49） 電着試料は，シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	49） 測定・解析はα線自動解析装置取扱いマニュアルに従う。

6. 計 算

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

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

$$R = \frac{\dfrac{S_2}{t_s} - \dfrac{B_2}{t_b}}{\dfrac{E}{100} \cdot K} \cdot 100$$

ここで

C ： Am−241放射能濃度（pCi／ℓ）

σC ： Am−241放射能濃度の誤差（1σ）

K ： スパイクしたCm−244の量（dpm）

σk ： スパイクしたCm−244量の誤差

t_s ： 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Am−241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Am−241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）

R ： 回収率（％）

E ： 計数効率（％）

W ： 供試量（ℓ）

7. 文 献

1） E.Holm, R. Fukai：Talanta 23, 853−855（1976）

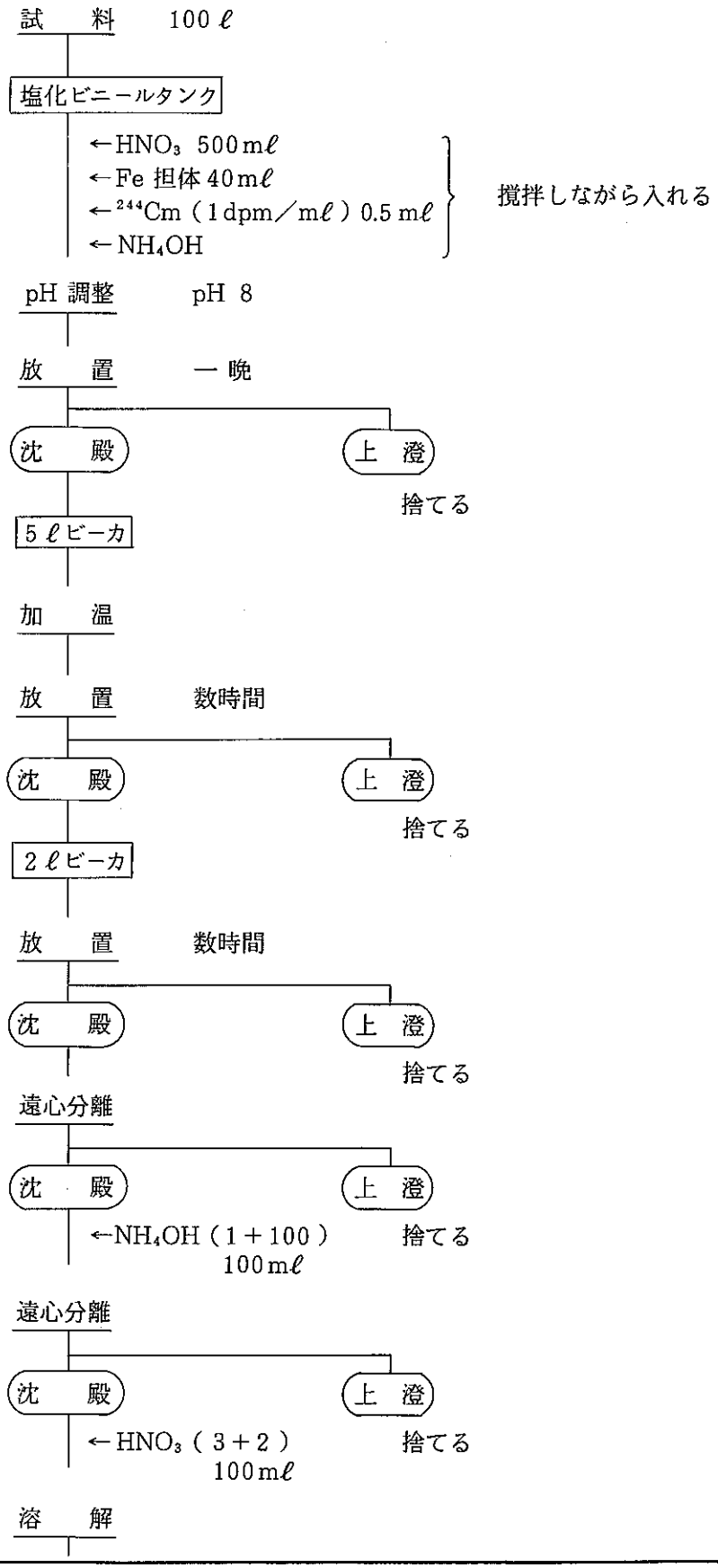
2） E. Holm, R. Fukai：Talanta 24, 659−664（1977）

3） 大和愛司：IAEA−MONACO 海洋研究所留学報告（1979年10月）

4） A. Yamato, M. Tnein：第15回保健物理学会研究発表会要旨集（1980, A−12）

5） Y. Yamato, et al. ：第23回日本放射線影響学会（1980 10p−D−4）

8. 工程図


試　料　100 ℓ
塩化ビニールタンク
←HNO_3 500 mℓ
←Fe 担体 40 mℓ
←^{244}Cm (1 dpm／mℓ) 0.5 mℓ
←NH_4OH
撹拌しながら入れる
pH 調整　pH 8
放　置　一晩
沈　殿
上　澄
捨てる
5 ℓビーカ
加　温
放　置　数時間
沈　殿
上　澄
捨てる
2 ℓビーカ
放　置　数時間
沈　殿
上　澄
捨てる
遠心分離
沈　殿
上　澄
←NH_4OH (1＋100)
100 mℓ
捨てる
遠心分離
沈　殿
上　澄
←HNO_3 (3＋2)
100 mℓ
捨てる
溶　解

1ℓビーカ

加熱濃縮　シロップ状

←HNO_3 (3+2) 200mℓ
←H_2O_2 1mℓ

加熱溶解　発泡しなくなるまで加熱

ろ　過　(メンブランフィルタ 3.0 μm, 47mmφ)

ろ　液　　残　渣 → 捨てる

300mℓビーカ

① ② HNO_3 (3+2) 10mℓ×10回

イオン交換カラム　Dowex 1×8 100〜200 mesh

流出液

①+②

1ℓビーカ

加熱濃縮　150mℓ程度まで濃縮

←水 500mℓ

撹　拌

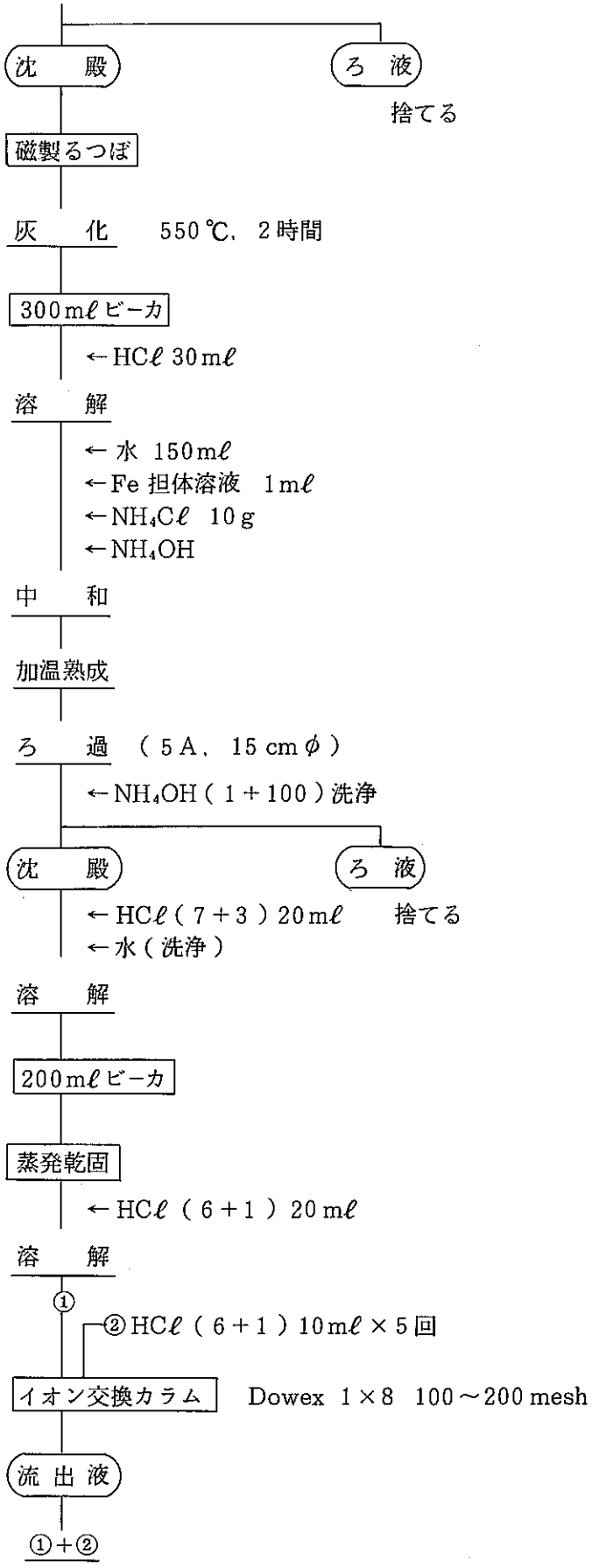
←Ca担体溶液 5mℓ
←$H_2C_2O_4$ 10g
←$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 10g
←NH_4OH

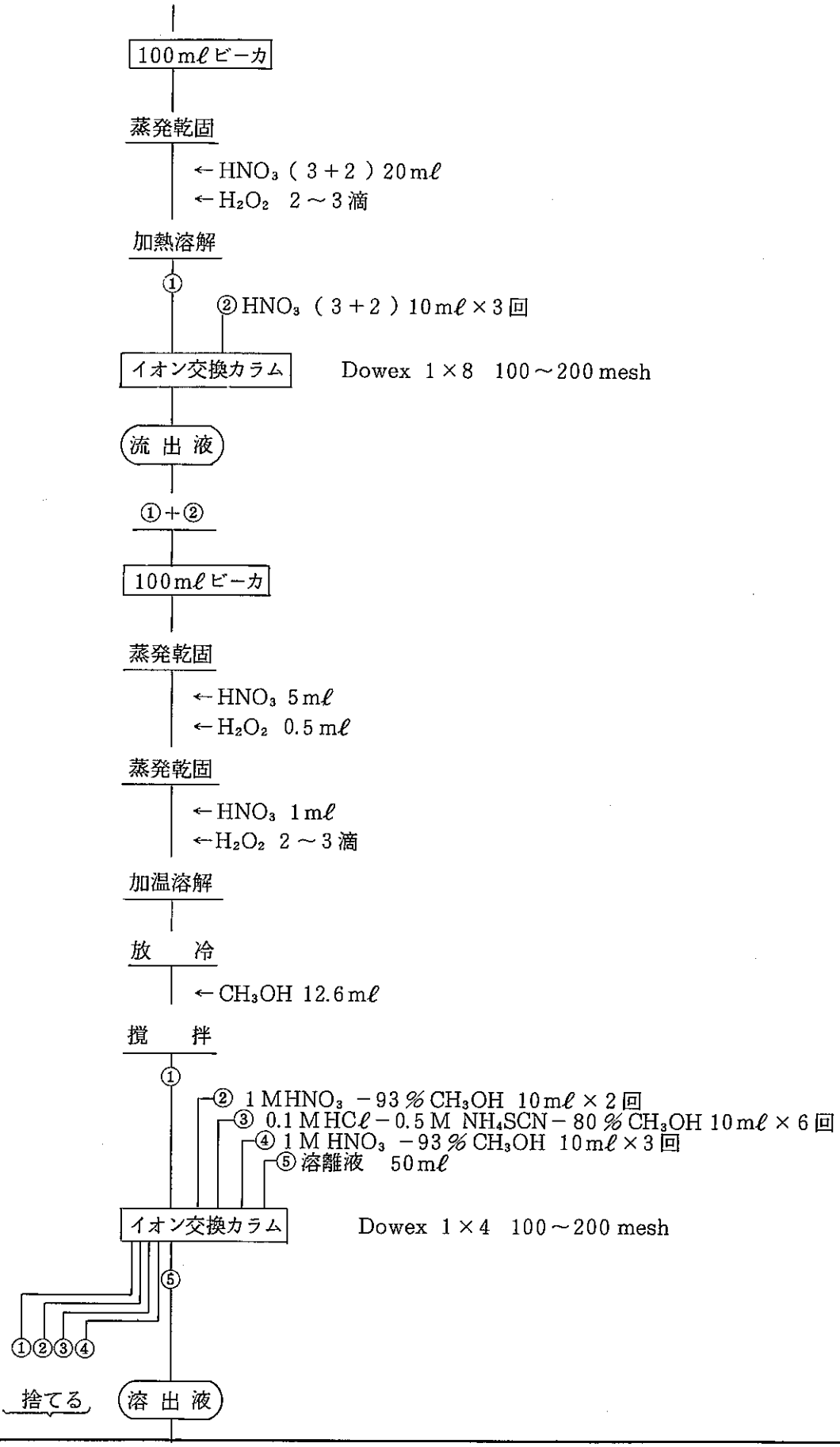
pH調整　pH 1.8

加温熟成

ろ　過　(メンブランフィルタ 8 μm, 47mmφ)

← 0.1% $(NH_4)_2C_2O_4$溶液洗浄


沈　殿
ろ　液
捨てる
磁製るつぼ
灰　化　550℃，2時間
300mℓビーカ
←HCℓ 30mℓ
溶　解
←水 150mℓ
←Fe 担体溶液 1mℓ
←NH₄Cℓ 10g
←NH₄OH
中　和
加温熟成
ろ　過（5A，15cmφ）
←NH₄OH（1＋100）洗浄
沈　殿
ろ　液
←HCℓ（7＋3）20mℓ
捨てる
←水（洗浄）
溶　解
200mℓビーカ
蒸発乾固
←HCℓ（6＋1）20mℓ
溶　解
①
②HCℓ（6＋1）10mℓ×5回
イオン交換カラム
Dowex 1×8 100～200 mesh
流出液
①＋②


100mℓビーカ
蒸発乾固
←HNO_3 (3+2) 20mℓ
←H_2O_2 2～3滴
加熱溶解
①
②HNO_3 (3+2) 10mℓ×3回
イオン交換カラム
Dowex 1×8 100～200 mesh
流出液
①+②
100mℓビーカ
蒸発乾固
←HNO_3 5mℓ
←H_2O_2 0.5mℓ
蒸発乾固
←HNO_3 1mℓ
←H_2O_2 2～3滴
加温溶解
放冷
←CH_3OH 12.6mℓ
撹拌
①
② 1MHNO_3 −93%CH_3OH 10mℓ×2回
③ 0.1M$HCℓ$−0.5M NH_4SCN−80%CH_3OH 10mℓ×6回
④ 1M HNO_3 −93%CH_3OH 10mℓ×3回
⑤溶離液 50mℓ
イオン交換カラム
Dowex 1×4 100～200 mesh
⑤
①②③④
捨てる
溶出液

100mℓビーカ

蒸発乾固

← HNO_3 5mℓ
← H_2O_2 1mℓ

蒸発乾固

← HNO_3 5mℓ
← H_2O_2 1mℓ

蒸発乾固

← $HC\ell O_4$ 1mℓ

蒸発乾固

← H_2SO_4 (1＋19) 10mℓ

加熱溶解

← チモールブル指示薬 1滴
← NH_4OH (1＋19)
(ピンク色→黄色)
← H_2SO_4 (1＋19)
(黄色→ピンク色)

電　着　DC 1A, 2時間

← NH_4OH (1＋1) 2滴

焼　付

測　定

計　算

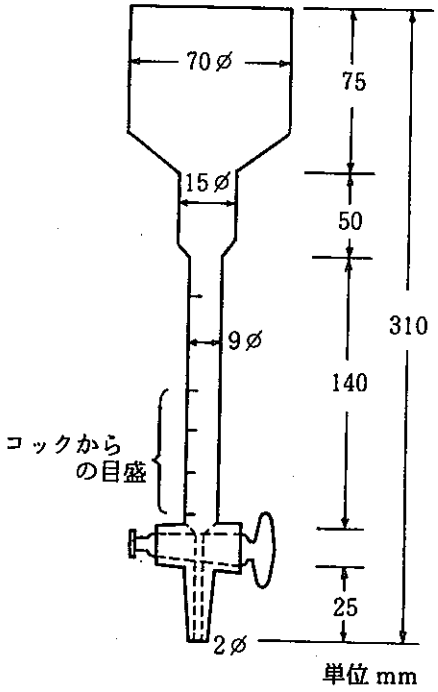


図1　イオン交換カラム

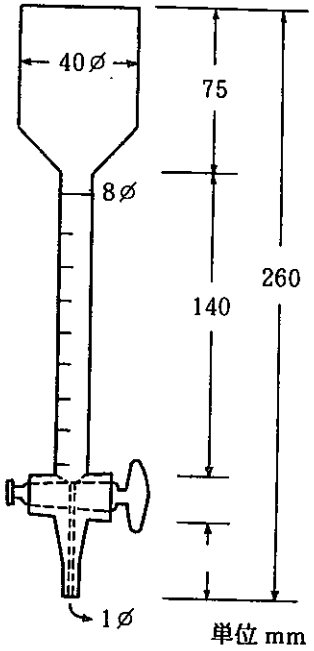


図2　イオン交換カラム

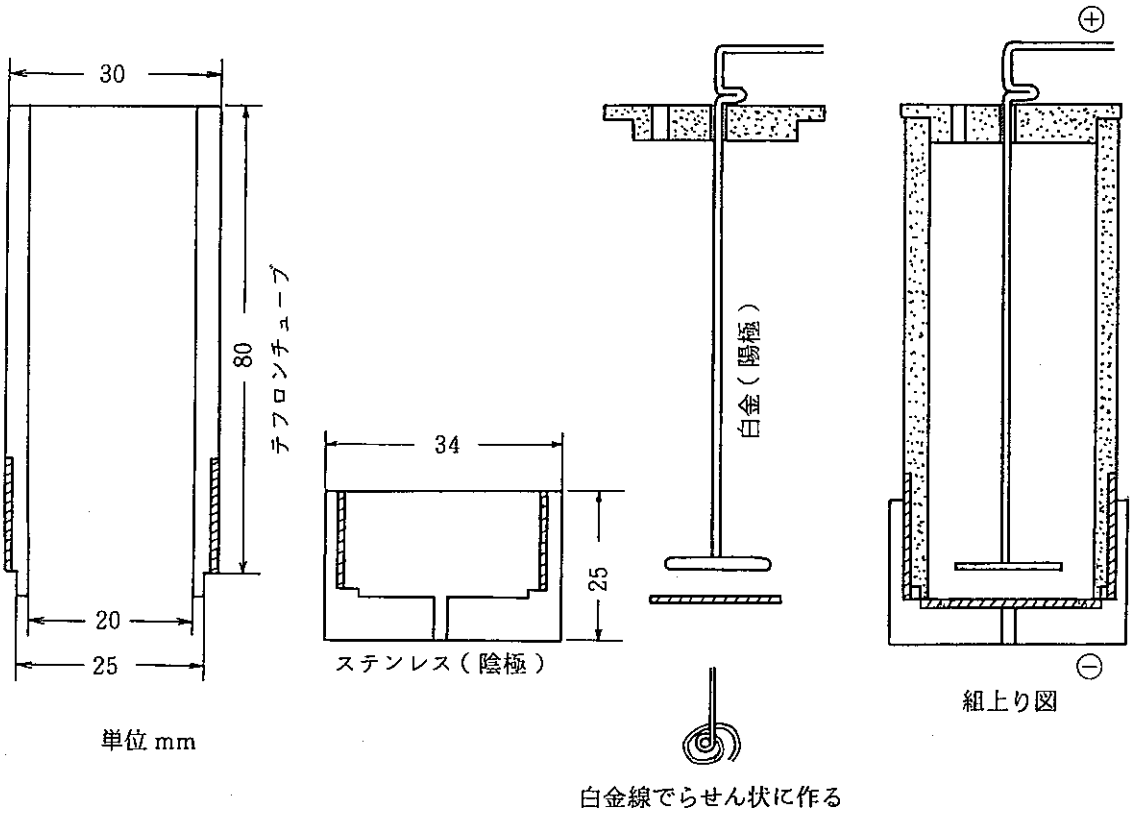


図3　電　着　セ　ル

海底土海岸砂の採取および前処理法

1. 要 旨

海底土試料には沖合で採取する海底土と，海岸で採取する海岸砂がある。海底土はモニタリング船で採取し，海岸砂は波打ち際で採取する。採取した試料は乾燥後ふるい分けを行い，粒径2 mm以下のものを分析試料および保存試料とする。

2. 採取に要する器具

1）採泥器：カンナ型採泥器，スミスマッキンタイア型採泥器

2）ビニール袋：約30 cm×22 cm

3）移植ごて

4）金 枠：150 mm（縦）×150（横）×50（高），ステンレス製 2 mmt

3. 前処理に要する器具

1）天 秤：最大秤量5 kg，感量0.1 g

2）磁製皿：直径約20 cm

3）土壌乾燥器

4）ふるい：目の開きが2 mmのふるい

5）プラスチック製試料容器

4. 採取量

採取点1点につき約3 kgを採取する。

5. 安 全

1）船上作業においては甲板上の機械で身体を損傷したり，海中に落下しないように注意する。海岸砂の採取では波にさらわれないように注意する。

2）試料のふるい分けの際は，粉塵を吸入しないように，フード内で行う。

3）試料採取場所への移動および試料の運搬等，車の運転には十分注意し交通事故等のないようにすること。

6. 作業手順

1) 六分儀またはレーダで採取点の位置ぎめを行う。(海底土)

2) ポイントサンプリング(point sampling)の場合はスミスマッキンタイア型採泥器を使用する。採取点で停船したのち上記採泥器を左舷ダビットから徐々に海底まで鉛直におろし，海底に着地した時点で採取は完了する。

3) エリアサンプリング(area sampling)の場合はカンナ型採泥器を使用する。採泥器を船尾より2〜3ノットの速力で曳航し採取する。

4) 海岸砂の採取は波打ち際で金枠をうち込み移植ゴテを用いて金枠内の部分を採取する。

5) 採取した試料をビニール袋に入れ，日付，採取点を明記する。

6) 試料を磁製皿に入れ，湿重量を1グラム単位まで秤量し，所定の記録用紙に記録する。
磁製皿はあらかじめ秤量し記録しておく。

7) 土壌乾燥器で完全に乾燥する。(70℃)

8) 乾重量の測定を0.1グラム単位まで秤量し，記録する。

9) 試料を2mmのふるいでふるい分け，2mm以下を分析用試料および保存試料とする。

10) ラベリング：あらかじめ定めた容器に分析用試料を入れ，試料番号，採取年月日，採取点等を明記したラベルを容器の側面に貼付する。

11) 試料の保存：保存試料は定められた保存棚に収納する。

海底土中の全β放射能測定法

本法は「表土中の全β放射能測定法」（41・226・58・BETA・01(1986))に準ずるものとする。

海底土，海岸砂および土壌中の^{90}Sr放射能測定法

1. 要　旨

試料を電気炉で酸化し，次に硝酸，過酸化水素水で加熱,浸出したのち，シュウ酸塩としてCaおよびSrを捕集する。クロム酸バリウムの沈殿を作ることによりラジウムを除去したのち炭酸塩として精製し，Y^{3+}，La^{3+}，Fe^{3+}，を加えスカベンジを行い10～14日保存する。この溶液にY担体を加え,生成した^{90}Yをミルキングし，シュウ酸イットリウム（$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$)沈殿として$\beta^-$線計測を行い^{90}Srを定量する。

2. 適用範囲

本法は海底土，海岸砂および土壌中の^{90}Sr分析に適用する。B.G 1 cpm，計数時間100分，計数効率40％，分析回収率60％の場合B.G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は1 pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試　薬

1) Sr担体溶液（0.1g Sr／mℓ）：硝酸ストロンチウム$Sr(NO_3)_2$ 243.94gを0.3M硝酸で溶解して1000mℓにする。
2) Ba担体溶液（10mg Ba／mℓ）：結晶塩化バリウム$BaCℓ_2 \cdot 2H_2O$ 17.8gを0.5M塩酸で溶解して1000mℓにする。
3) Y担体溶液（10mg Y／mℓ）：塩化イットリウム$YCℓ_3 \cdot 6H_2O$ 6.894gを0.2M塩酸に溶解して正確に200mℓにする。なお，この塩化イットリウムは無放射能の試薬であること。
4) La担体溶液（10mg La／mℓ）：硝酸ランタン$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 31.2gを0.5M硝酸で溶解して1000mℓにする。
5) Fe担体溶液（20mg Fe／mℓ）：結晶塩化第2鉄$FeCℓ_3 \cdot 6H_2O$ 96.8gを0.5M塩酸で溶解して1000mℓにする。
6) 6M酢酸アンモニウム溶液：酢酸アンモニウムCH_3COONH_4 462.5gを水で溶解して1000mℓにする。
7) 1％炭酸アンモニウム溶液：炭酸アンモニウム$(NH_4)_2CO_3$ 10gを水で溶解して1000mℓにする。
8) 0.6％酢酸アンモニウム溶液：酢酸アンモニウムCH_3COONH_4 6gを水で溶解して1000mℓにする。
9) 0.1％シュウ酸アンモニウム溶液：シュウ酸アンモニウム$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 1gを水で溶

解して1000 mℓにする。

10) 1.5Mクロム酸カリウム溶液：クロム酸カリウム K_2CrO_4 291.3gを水に溶解して1000 mℓにする。

11) アンモニア水　NH_4OH：アンモニア水，アンモニア水（1＋100）

12) 塩化アンモニウム　$NH_4C\ell$

13) 水酸化ナトリウム　NaOH

14) 炭酸ナトリウム　Na_2CO_3

15) 硝　酸　HNO_3

16) 塩　酸　$HC\ell$：塩酸，塩酸（1＋1）

17) シュウ酸　$H_2C_2O_4$

18) 過酸化水素水　H_2O_2

装　置

1) 低バックグラウンド放射能測定装置

2) pHメータ

3) 原子吸光分析装置

4) 電気炉：自動制御式1000 ℃用

5) アスピレータ

6) ガラスフィルタ（25G−4）

4. 安　全

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

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 乾燥試料300gを磁製るつぼに分取し電気炉で550℃，3～5時間焼く。	1) 表土試料は100g分取。
2) 試料を3ℓビーカに移し，Sr担体溶液10mℓを加える。磁製るつぼは少量の硝酸（1+1）で洗浄し，洗液は3ℓビーカに合わせる。	
3) 硝酸（1+1）1.5ℓを少量ずつ加え，砂浴上で1時間煮沸浸出する。	3) 一度に加えると激しく発泡しあふれることがあるので注意する。消泡剤（n−オクチルアルコール）を数滴加えるとよい。

操　　作	備　　考
4) ブフナ漏斗を用い，グラスファイバろ紙(GA－100，12.5cmφ)でろ過し，水で3回洗浄する。残渣は捨てる。	
5) ろ液を3ℓビーカに移し，砂浴上で約150mℓまで濃縮する。水1ℓを加えて煮沸し，炭酸ガスを完全に追い出す。	
6) 撹拌しながらアンモニア水を少量ずつ加え，水酸化物の沈殿を生成させ約10分間加温熟成したのち，ブフナ漏斗を用い，ろ紙(5B，15cmφ)でろ過し，温水で1回洗浄する。ろ液は5ℓビーカに移し入れる。	
7) 沈殿をもとのビーカに移し温塩酸で溶解する。水500mℓを加え煮沸したのち，6)の操作を繰り返し，温水での洗浄は2回行う。ろ液は5ℓビーカに合わせ，沈殿は捨てる。	
8) シュウ酸70gを加え,溶解したのち，アンモニア水でpHを4.2に調整してシュウ酸塩の沈殿を生成する。沈殿は3～5時間加温熟成後一晩放置する。	8) Caの多い試料には，シュウ酸を多目に加える。
9) 沈殿をメンブランフィルタ(8μm，47mmφ)でろ過し0.1%シュウ酸アンモニウム溶液で3回洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	9) 放置後，シュウ酸アンモニウム溶液を滴下し，シュウ酸が十分であることを確認する。
10) 沈殿をろ紙ごと磁製るつぼに入れ，砂浴上で乾燥後，電気炉で600℃，3時間焼く。	10) 沈殿量が多いときは，3～5時間焼く。
11) 放冷後沈殿を500mℓコニカルビーカに移し，少量の水で沈殿を湿したのち，硝酸を少量ずつ滴下して溶解する。	11) 沈殿量に応じて硝酸の量を調整する。
12) 磁製るつぼに硝酸10mℓを加え，加温溶解し500mℓコニカルビーカに合わせる。磁製るつぼを水で洗浄し，洗液は500mℓコニカルビーカに合わせる。	
13) Fe担体溶液4mℓと水を加えて全量を300mℓにしたのち，煮沸して炭酸ガスを完全に追い出す。	
14) 撹拌しながらアンモニア水を少量ずつ加え，水酸化物の沈殿を生成する。沈殿は約10分加温熟成する。	14) 煮沸後，急に撹拌すると突沸するので静かに撹拌してから少量ずつアンモニア水を加える。

操　　作	備　　考
15) 沈殿をろ紙(5A, 11cmφ)でろ過し，温アンモニア水(1+100)で3回洗浄する。ろ液，洗液は500mℓビーカに受け，沈殿は捨てる。	
16) ろ液をよく撹拌してから砂浴上で300mℓまで濃縮したのち，Ba担体溶液3mℓ，6M酢酸アンモニウム3mℓを加える。	16) シュウ酸塩の量に応じてBa担体溶液，6M酢酸アンモニウム溶液の量を調整する。
17) 放冷後アンモニア水と6M酢酸溶液で，pHを5.0に調整する。	
18) 溶液を約60℃まで加温し，撹拌しながら1.5Mクロム酸カリウム溶液を1.5mℓ加え，クロム酸バリウムの沈殿ができるまでガラス棒で撹拌する。沈殿は3～5時間加温熟成する。	18) シュウ酸塩の量に応じて1.5Mクロム酸カリウム溶液の量を調整する。
19) 沈殿をメンブランフィルタ(0.45μm, 47mmφ)でろ過し，0.6%酢酸アンモニウム溶液で3回洗浄する。ろ液，洗液は1ℓビーカに受け，沈殿は捨てる。	
20) ろ液に水を加え全量を700mℓにし，水酸化ナトリウム7gと炭酸ナトリウム70gを加え，ガラス棒で撹拌して炭酸塩の沈殿を生成する。沈殿は3～5時間加温熟成する。	
21) 沈殿をガラスフィルタ(25G−4)でろ過し，1%炭酸アンモニウム溶液で3回洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	
22) 沈殿を硝酸で溶解し，500mℓコニカルビーカに入れる。ガラスフィルタは水で3回洗浄し，洗液も500mℓコニカルビーカに合わせる。	22) 沈殿の量に応じて硝酸の量を調整する。硝酸は，時計皿で覆うようにして少量ずつ加える。
23) 溶液を砂浴上で200mℓまで濃縮する。	
24) 過酸化水素水を1～2滴加えクロム酸を還元したのち，La 0.5mℓ，Y 0.5mℓ，Fe 2mℓの各担体溶液を加え，煮沸してからアンモニア水を加えて水酸化物の沈殿を生成する。沈殿は約10分加温熟成後，ろ紙(5A，11cmφ)でろ過し，温アンモニア水(1+100)で3回洗浄する。ろ液，洗液は500mℓコニカルビーカに受け沈殿は捨てる。	24)イ) 煮沸後，急に撹拌すると突沸するので静かに撹拌してから少量ずつアンモニア水を加える。 ロ) ろ液が濁っている場合は，溶液を硝酸酸性に戻したのちFe担体溶液のみを加え，24)の操作を繰り返す。
25) ろ液をよく撹拌してから砂浴上で約150mℓまで濃縮し，アンモニアを追い出す。放冷後，硝酸	

操　　作	備　　考
7 mℓ，Y担体溶液 1 mℓを加え 250 mℓメスフラスコに移し水を加えて 250 mℓにする。	
26) よく撹拌したのちメスフラスコより 500 μℓを 100 mℓフラスコに取り，水を加えて 100 mℓに希釈し原子吸光分析用の試料とする。	
27) 250 mℓメスフラスコ中の試料は 10～14 日間保存する。	27) ^{90}Sr −^{90}Yが放射平衡に達するまで保存する。
28) 試料を 500 mℓコニカルビーカに移し，塩化アンモニウム10 gを加え煮沸して炭酸ガスを追い出したのち，アンモニア水を加え水酸化イットリウムの沈殿を生成する。沈殿は約10分加温熟成する。	
29) 沈殿をろ紙（5A，11 cmφ）でろ過し，温アンモニア水（1+100）で3回洗浄する。ろ液，洗液は 500 mℓコニカルビーカに受ける。	29) この時刻を記録しておく。^{90}Yの減衰の開始時刻である。 ろ液は再測定用として濃縮したのち硝酸 5 mℓを加え元の 250 mℓメスフラスコに戻し保存する。
30) 沈殿を温塩酸（1+1）15 mℓで溶解し，温水でろ液を十分洗浄する。ろ液は 28)の 500 mℓ コニカルビーカに受ける。 水 150 mℓ，塩化アンモニウム10 g を加え煮沸して炭酸ガスを追い出したのち，アンモニア水を加えて再び水酸化イットリウムの沈殿を生成する。沈殿は約10分加温熟成する。	
31) 沈殿をろ紙（5A，11cmφ）でろ過し，温アンモニア水（1+100）で3回洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	
32) 沈殿を温塩酸（1+1）15 mℓで溶解し，温水でろ紙を3回洗浄する。溶液，洗液は 30)の 500mℓ コニカルビーカに受ける。	
33) 溶液を 100 mℓビーカに移し，シュウ酸 2 gを加え溶解する。	
34) アンモニア水を加えてpHを 1.5 に調整し，シュウ酸イットリウムの沈殿を生成する。沈殿は約1時間加温熟成する。	
35) ろ過棒を用い沈殿をメンブランフィルタ（0.45 μm，24mmφ）でろ過し，水で1回洗浄する。	35) 放射能測定皿とメンブランフィルタの重量をあらかじめ秤っておく。

操　　作	備　　考
36) 放射能測定皿にろ紙ごと移し，赤外線ランプで乾燥する。完全に乾燥させたのち，秤量し，ろ紙，放射能測定皿の重量を差し引いて沈殿の重量を求める。	
37) Y担体の回収率を重量法あるいはICP法より求める。	37) 重量法の場合：試料重量を秤り回収率を求める。 $Y回収率(\%)=\frac{Y量(mg)}{33.96(mg)\times 0.998}\times 100$ ICP法の場合：放射能測定終了後塩酸4mℓでシュウ酸イットリウム沈殿を溶解する。100mℓメスフラスコに移し，水を加え標線に合わせる。ICPを用いY量を測定する。 $Y回収率(\%)=\frac{Y量(mg)}{10(mg)\times 0.998}\times 100$
38) 試料を低バックグラウンド放射能測定装置で測定する。	
39) 操作26)で分取した試料液を原子吸光分析法で測定しSrの回収率を求める。	39) 原子吸光測定装置の条件 波　　長：460.7nm 光源電流：10mA 燃料ガス：アセチレン 3.5ℓ/min 空気 17ℓ/min
40) 6. 計算に従い^{90}Sr量を求める。	

6. 計　算

$$C=\left(\frac{N_s}{t_s}-\frac{N_b}{t_b}\right)\times\frac{100}{E}\times\frac{100}{R}\times\frac{1}{2.22}\times\frac{D_1}{D_2}\times\frac{1}{W}\times\frac{1}{0.998}$$

$$\sigma C=\sqrt{\frac{N_s}{t_s^2}+\frac{N_b}{t_b^2}}\times\frac{100}{E}\times\frac{100}{R}\times\frac{1}{2.22}\times\frac{D_1}{D_2}\times\frac{1}{W}\times\frac{1}{0.998}$$

ここで

C ：^{90}Sr放射能濃度（pCi／kg・乾）

σC：Cの標準偏差（1σ）

N_s：試料の計数値

N_b：バックグラウンドの計数値

t_s：試料の計測時間（分）

t_b：バックグラウンドの計測時間（分）

E ：測定器の計数効率（％）

R ：回収率（％）$=\dfrac{\text{原子吸光による全Sr回収量(g)}}{\text{担体Sr量(g)}+\text{試料中安定Sr量(g)}}\times$ Y担体回収率（％）

D_1：計測時間中の減衰補正

D_2：Y分離後測定開始までの減衰補正

W：供試量（kg・乾）

7. 文　献

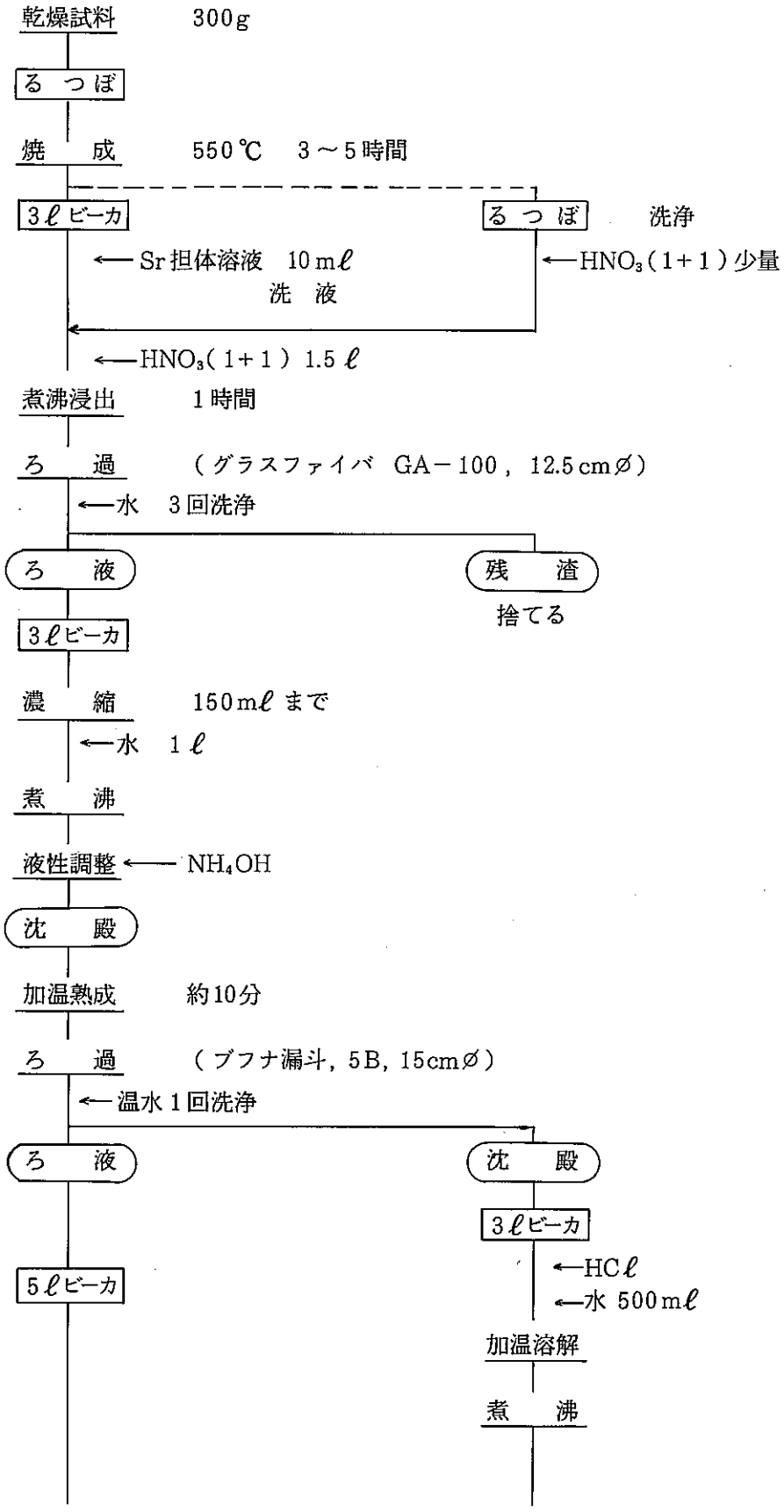
放射性ストロンチウム分析法　科学技術庁　1983年

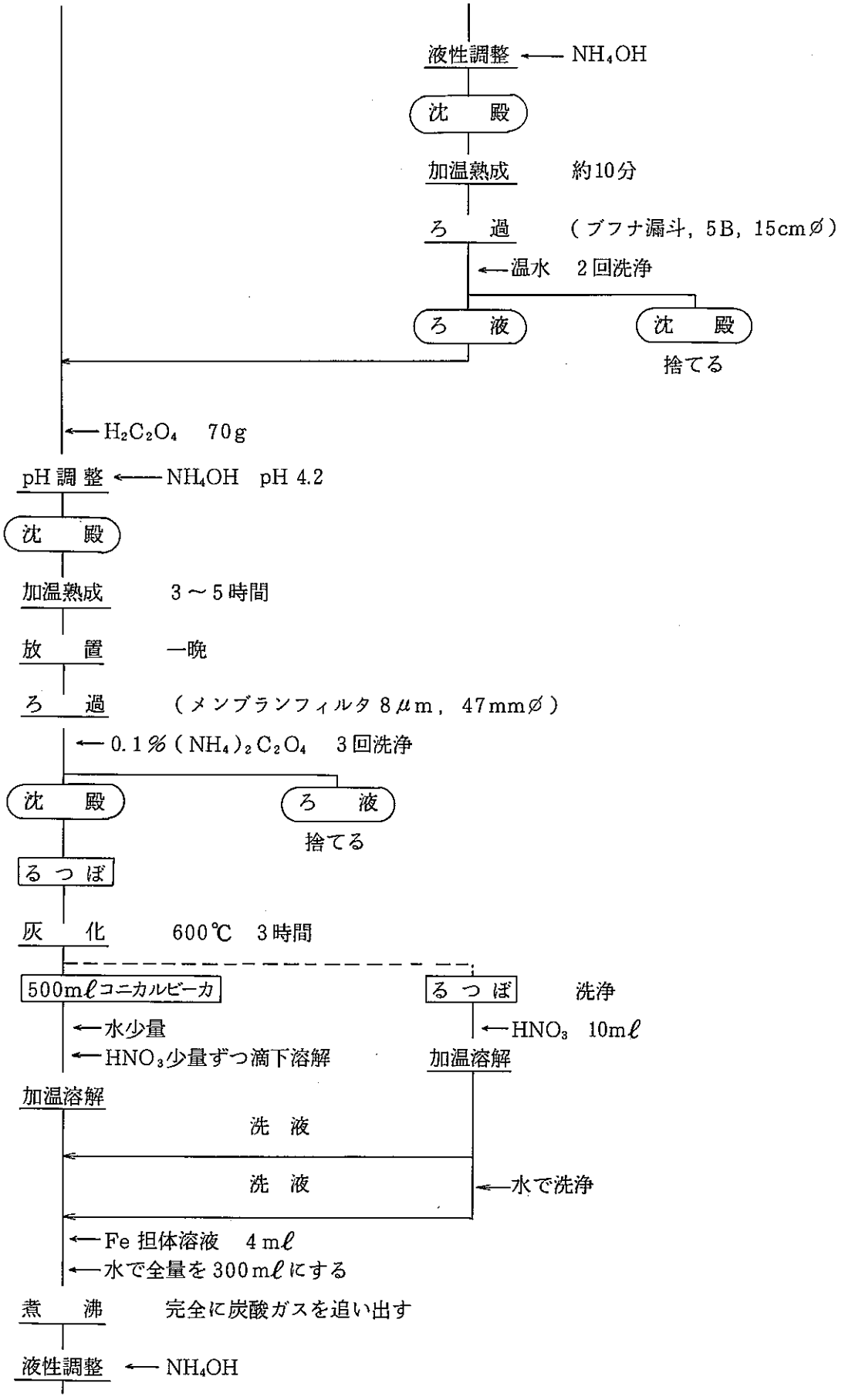
^{89}Srの分析は次の文献に従うものとする。

HASL－300 “Procedures Manual” NYO－4700（1972）

E－Sr－02－01～02

8. 工程図


乾燥試料 300g
るつぼ
焼成 550℃ 3～5時間
3ℓビーカ
るつぼ
洗浄
←Sr担体溶液 10mℓ
洗液
←HNO₃(1+1)少量
←HNO₃(1+1) 1.5ℓ
煮沸浸出 1時間
ろ過 (グラスファイバ GA−100, 12.5cmØ)
←水 3回洗浄
ろ液
残渣
捨てる
3ℓビーカ
濃縮 150mℓまで
←水 1ℓ
煮沸
液性調整 ← NH₄OH
沈殿
加温熟成 約10分
ろ過 (ブフナ漏斗, 5B, 15cmØ)
←温水1回洗浄
ろ液
沈殿
3ℓビーカ
←HCℓ
←水 500mℓ
5ℓビーカ
加温溶解
煮沸


液性調整 ← NH_4OH
沈　殿
加温熟成　約10分
ろ　過　(ブフナ漏斗, 5B, 15cmφ)
← 温水　2回洗浄
ろ　液
沈　殿
捨てる
← $H_2C_2O_4$　70g
pH 調整 ← NH_4OH　pH 4.2
沈　殿
加温熟成　3～5時間
放　置　一晩
ろ　過　(メンブランフィルタ 8μm, 47mmφ)
← 0.1% $(NH_4)_2C_2O_4$　3回洗浄
沈　殿
ろ　液
捨てる
るつぼ
灰　化　600℃　3時間
500mℓコニカルビーカ
るつぼ　洗浄
← 水少量
← HNO_3 少量ずつ滴下溶解
← HNO_3　10mℓ
加温溶解
加温溶解
洗　液
洗　液
← 水で洗浄
← Fe 担体溶液　4mℓ
← 水で全量を 300mℓにする
煮　沸　完全に炭酸ガスを追い出す
液性調整 ← NH_4OH

沈　殿

加温熟成　約10分間

ろ　過　(5A, 11cmφ)
温 NH_4OH(1＋100)　3回洗浄

ろ　液　　沈　殿 捨てる

500mℓビーカ

濃　縮　300mℓまで
← Ba担体溶液　3mℓ
← 6M CH_3COONH_4　3mℓ

放　冷

pH調整 ← NH_4OH, 6MCH_3COOH　pH 5.0

加　温　約60℃
← 1.5M　K_2CrO_4　1.5mℓ

撹　拌　ガラス棒

沈　殿

加温熟成　3〜5時間

ろ　過　(メンブランフィルタ 0.45μm, 47mmφ)
← 0.6%　CH_3COONH_4　3回洗浄

ろ　液　　沈　殿 捨てる

1ℓビーカ
← 水で全量を700mℓにする
← NaOH　7g
← $(NH_4)_2CO_3$　70g

撹　拌　ガラス棒

沈　殿

加温熟成　3〜5時間

ろ　過　（ガラスフィルタ 25G−4）

←1％ $(NH_4)_2CO_3$　3回洗浄

沈　殿　　ろ　液

←HNO_3 時計皿をする　　捨てる

溶　解

ガラスフィルタ　洗浄

←水　3回洗浄

洗　液

500mℓコニカルビーカ

濃　縮　200mℓまで

← H_2O_2　1～2滴
← La 担体溶液　0.5 mℓ
← Y　〃　0.5 mℓ
← Fe　〃　2 mℓ

煮　沸

液性調整 ← NH_4OH

沈　殿

加温熟成　約10分間

ろ　過　（5A，11cmØ）

←温 NH_4OH（1+100）　3回洗浄

ろ　液　　沈　殿

捨てる

500mℓコニカルビーカ

濃　縮　約150mℓまで

放　冷

←HNO_3　7mℓ
←Y担体溶液　1mℓ

250mℓメスフラスコ

←水で標線に合わせる

500μℓ分取

100mℓメスフラスコ

←水で標線に合わせる

原子吸光分析

10～14日間保存

500mℓコニカルビーカ

← $NH_4C\ell$ 10g

煮　沸

液性調整 ← NH_4OH

沈　殿

加温熟成　約10分間

ろ　過　（5A，11cmφ）操作時刻を記録する

← 温NH_4OH（1＋100）　3回洗浄

沈　殿

← 温$HC\ell$（1＋1）15mℓで溶解
温水　洗浄

溶　解

500mℓコニカルビーカ

← 水　150mℓ
← $NH_4C\ell$ 10g

煮　沸

液性調整 ← NH_4OH

沈　殿

加温熟成　約10分間

ろ　過　（5A，11cmφ）

← 温NH_4OH（1＋100）　3回洗浄

沈　殿

← 温$HC\ell$（1＋1）15mℓで溶解
← 温水　3回洗浄

ろ　液

濃　縮

← HNO_3 10mℓ

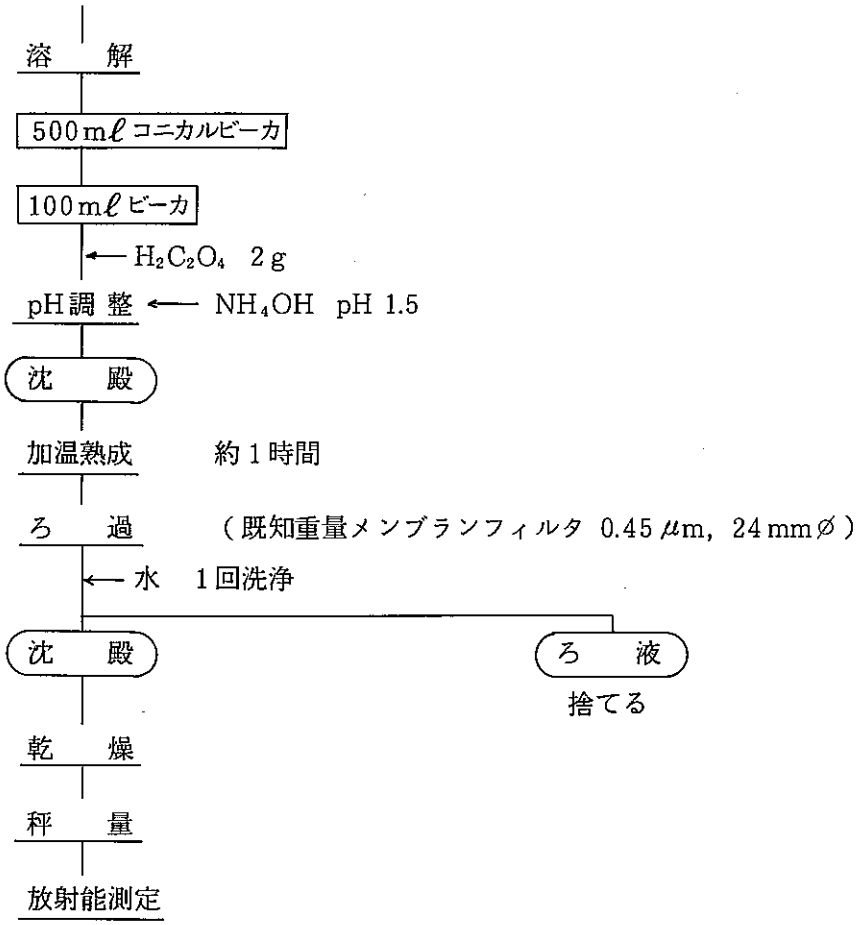
放　冷

250mℓメスフラスコ

保　存　再測定用

ろ　液

捨てる


溶　解
500mℓコニカルビーカ
100mℓビーカ
← $H_2C_2O_4$　2g
pH調整 ← NH_4OH　pH 1.5
沈　殿
加温熟成　約1時間
ろ　過　（既知重量メンブランフィルタ 0.45μm, 24mmφ）
← 水　1回洗浄
沈　殿
ろ　液
捨てる
乾　燥
秤　量
放射能測定

海底土中の^{95}Zr−^{95}Nbの分析法

本法は，「Ge(Li)検出器を用いたγ線スペクトロメトリ」(40・501・55・GELI・01(1986))に準ずるものとする。

海底土中の放射性ルテニウムの分析法

1. 要 旨

海底土を硝酸で煮沸浸出したのち，酸化蒸留を行い，ルテニウムを分離して水酸化ナトリウム吸収液に捕集する。吸収液にアルコールを加えてルテニウムを沈殿させ，アルミニウム吸収板を用いて^{103}Ru，^{106}Rhのβ^-線を選別して計測し^{103}Ruおよび^{106}Ruのそれぞれを定量する。

2. 適用範囲

本法は，海底土の分析に適用する。B.G 0.4 cpm，計数時間100分，計数効率25％，分析回収率60％の場合，B.G計数の3倍を検出限界とすると検出限界値は，1 pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試 薬

1) Ru担体溶液（約10 mg Ru／mℓ）：塩化ルテニウム〔（$RuCl_3 \cdot nH_2O$）約45％Ru〕2 gを1 M塩酸で溶解し100 mℓにする。
2) 水酸化ナトリウム溶液 NaOH：6 M
3) 硝酸 HNO_3
4) 過マンガン酸カリウム $KMnO_4$
5) エチルアルコール C_2H_5OH
6) 過ヨウ素酸カリウム－水酸化カリウム溶液：過ヨウ素酸カリウム KIO_4 25 gと水酸化カリウムKOH 50 gを水で溶解して500 mℓにする。

装 置

1) 低バックグラウンド放射能測定装置
2) 比色計
3) スライダック ： 0～100 V，5 A
4) マントルヒータ ： 100 V，300 W
5) エアポンプ ： 流量200 mℓ／min程度
6) 流量計 ： 10～100 mℓ／min
7) 蒸留装置 ： 300 mℓ蒸留フラスコ，200℃温度計付 （図1）

4. 安 全

ルテニウムの酸化蒸留は必ずフード内で実施する。硝酸，水酸化ナトリウム溶液等の皮ふ，眼への飛散，または濃厚ガスの吸入のないよう注意する。皮ふ等に付着したときは水洗する。

過マンガン酸カリウムおよび過ヨウ素酸カリウムなど強い酸化剤の取り扱いおよび蒸留時の反応については特に注意する。

ドライアイスの取り扱いは手袋を付けて行い，ドライアイス−アルコール液の引火に十分注意する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 試料100gを1ℓコニカルビーカに分取し，Ru担体溶液1mℓを正確に加える。	
2) 硝酸300mℓを少量ずつ加える。	2) 一度に加えると激しく発泡してあふれることがあるので注意する。消泡剤（n−オクチルアルコール）を2〜3滴加えるとよい。
3) 砂浴上で30分間煮沸浸出する。	
4) ブフナ漏斗とグラスファイバろ紙（GA−100，90mmφ）で吸引ろ過する。残渣は水で洗浄し，ろ液と合わせて500mℓビーカに入れる。	4) ろ過は溶液が熱いうちにする。
5) 砂浴上で50mℓまで加熱濃縮する。	
6) 溶液を蒸留フラスコに移しビーカは硝酸で洗浄して合わせる。	6) 全量は150mℓ以内にする。
7) 蒸留装置を図1のように組み立てる。	7) 図1参照。
8) 6M水酸化ナトリウム溶液30mℓを遠心沈殿管（ガラス製50mℓ）に取り，ドライアイス−アルコール浴で−5℃〜5℃に冷却して吸収液とする。	8) 吸収液を蒸留中常に−5℃〜5℃に保つようにドライアイスの小塊を加える。
9) 吸収液を冷却したのち，過マンガン酸カリウム10gを蒸留フラスコに加える。	9) 有機物等が多い場合，過マンガン酸カリウムが反応して吹きこぼれることがあるので注意する。
10) 空気を20〜30mℓ／minの流量で蒸留フラスコに送る。	
11) スライダックによりマントルヒータへの印加電圧を調節し，蒸留フラスコの液温を徐々に上げて約120℃に保つ。	

操　　作	備　　考
12) 約120℃で30分間蒸留したのち，電圧を0にしてさらに5分蒸留する。	12) 吸収液の色具合から判断し，Ru の回収率が低いようであれば，蒸留フラスコを冷したのち，過マンガン酸カリウム5gを追加して蒸留を行う。
13) 蒸留後，ガス導出管を吸収液より引き上げ先端を水で洗浄する。	
14) 吸収液を50mℓメスフラスコに移し，遠心沈殿管を水で洗浄し洗液もメスフラスコに合わせ水で50mℓにする。	
15) この溶液から5mℓをホールピペットで正確に分取し別の50mℓメスフラスコに入れ，水10〜20mℓを入れたのち過ヨウ素酸カリウム−水酸化カリウム溶液5mℓを加えて水で50mℓとし，比色用測定試料とする。	15) 回収率の測定に用いる。
16) Ru担体溶液1mℓを正確に50mℓメスフラスコに取り，水で50mℓに希釈したのち，これより5mℓをホールピペットで正確に分取し別の50mℓメスフラスコに入れる。これに6M水酸化ナトリウム溶液3mℓおよび水10〜20mℓを加えたのち，過ヨウ素酸カリウム−水酸化カリウム溶液5mℓを加えて水で50mℓとし，比色用基準試料とする。	16) Ru担体を希釈分取し発色させたものを比色での基準（回収率100％）とする。
17) 比色計を用い水を対象とした波長400nmにおいて，15) 16)で調整した試料の比色測定を行い，計算により試料の回収率を求める。	
18) 操作15)の残りの溶液（45mℓ）を100mℓビーカに移す。メスフラスコは水で洗浄し，洗液はビーカに合わせる。	
19) エチルアルコール3mℓを加えてルテニウムの沈殿を生成し，砂浴上で加温して沈殿を熟成するとともにエチルアルコールを揮発させ，一晩放置する。	19) アルコールが多量に残っているとメンブランフィルタを溶かす恐れがあるので注意する。
20) ルテニウムの沈殿をメンブランフィルタ（3μm, 24mmφ）でろ過する。沈殿は水10mℓで3回洗浄する。	
21) 沈殿をろ紙ごと放射能測定皿（1インチ）に入れデシケータ内で乾燥する。	21) 乾燥はデシケータ内で1日以上行い完全に乾燥させる。

操　　作	備　　考
22) 沈殿にアルミニウム吸収板(2.5 mg／cm²)をのせ^{106}Ruのβ^-線をカットし，低バックグラウンド放射能測定装置で^{103}Ru，^{106}Rhのβ^-線を測定する。(カウント数：S_2) さらに，アルミニウム吸収板(48 mg／cm²)を追加してのせ^{103}Ruのβ^-線をカットして，再度測定をする(カウント数：S_1)。 バックグラウンド測定用試料として，放射能測定皿にメンブランフィルタを入れたものを2つ用意し，これにアルミニウム吸収板2.5 mg／cm²および50.5 mg／cm²をのせそれぞれを測定する(カウント数：B_2(2.5 mg／cm²)，B_1(50.5 mg／cm²)。 23) 6.計算に従って放射性ルテニウムの量を求める。	22) 核実験直後などは，アルミニウム吸収板(2.5 mg／cm²)をのせて測定を実施し^{103}Ruの定量を行う。 通常は，アルミニウム吸収板(50.5mg／cm²)をのせ^{106}Ruのみ定量を行う。 計数効率は，あらかじめ^{103}Ru，^{106}Rhについて，アルミニウム吸収板の厚さ毎に求めておく。

6. 計　算

$$C_6 = \left(\frac{S_1}{t_1} - \frac{B_1}{t_{b1}}\right) \times \frac{100}{E_1} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{D_6} \times \frac{1}{0.9} \times \frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C_6 = \sqrt{\frac{S_1}{t_1^2} + \frac{B_1}{t_{b1}^2}} \times \frac{100}{E_1} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{D_6} \times \frac{1}{0.9} \times \frac{1}{2.22}$$

$$C_3 = \left[\left(\frac{S_2}{t_2} - \frac{B_2}{t_{b2}}\right) \times \frac{100}{E_2} - \left(\frac{S_1}{t_1} - \frac{B_1}{t_{b1}}\right) \times \frac{100 \times E_3}{E_1 \times E_2}\right] \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{D_3} \times \frac{1}{0.9} \times \frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C_3 = \sqrt{\left(\frac{S_2}{t_2^2} + \frac{B_2}{t_{b2}^2}\right) \times \left(\frac{100}{E_2}\right)^2 + \left(\frac{S_1}{t_1^2} + \frac{B_1}{t_{b1}^2}\right) \times \left(\frac{100 \times E_3}{E_1 \times E_2}\right)^2} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{D_3} \times \frac{1}{0.9} \times \frac{1}{2.22}$$

ここで

C_6 ： ^{106}Ruの放射能濃度（pCi／kg・乾）

σC_6 ： C_6の標準偏差（1σ）

C_3 ： ^{103}Ruの放射能濃度（pCi／kg・乾）

σC_3 ： C_3の標準偏差（1σ）

S_1 ： 50.5 mg／cm^{2}のアルミニウム吸収板をのせた時のカウント数

S_2 ： 2.5 mg／cm^{2}のアルミニウム吸収板をのせた時のカウント数

B_1 ： 50.5 mg／cm^{2}のアルミニウム吸収板をのせた時のバックグラウンドのカウント数

B_2 ： 2.5 mg／cm^{2}のアルミニウム吸収板をのせた時のバックグラウンドのカウント数

t_1 ： S_1の計数時間（分）

t_2 ： S_2の計数時間（分）

t_{b1} ： B_1の計数時間（分）

t_{b2} ： B_2の計数時間（分）

E_1 ： 50.5 mg／cm^{2}のアルミニウム吸収板をのせた時の^{106}Rhの計数効率（％）

E_2 ： 2.5 mg／cm^{2}のアルミニウム吸収板をのせた時の^{103}Ruの計数効率（％）

E_3 ： 2.5 mg／cm^{2}のアルミニウム吸収板をのせた時の^{106}Rhの計数効率（％）

（S. 60. 4. 1よりアルミニウム吸収板による外部吸収は，計数効率で補正する。）

R ： 回収率（％）

W ： 供試量（kg・乾）

D_6，D_3 ： 試料採取日から測定完了日までの期間における^{106}Ruおよび^{103}Ruの減衰補正

（$T_{1/2}$ ^{106}Ru ： 367日，^{103}Ru ： 30日）

7. 解説と文献

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

Aℓ吸収板等の外部吸収の補正法については文献9)を参照されたい。

文 献

1） USAEC，NYO－4700（HASL）E－Ru－01－01～04

2） NAS－NS－3029，（ORNL）

3） 神原富尚 分析化学5，222～224（1956） ibid 6，278～280（1957）

4） 小山睦夫 日化誌 82(9)，1182～1186（1961）

5） 岩島，渡利 化学と工業 17(7)，702（1964）（総説）

6） 岩島 他 Radioisotopes 16(2)，55（1967）（総説）

7) G. A. Stoner Anal. Chem 27(7), 1186～1187 (1955)

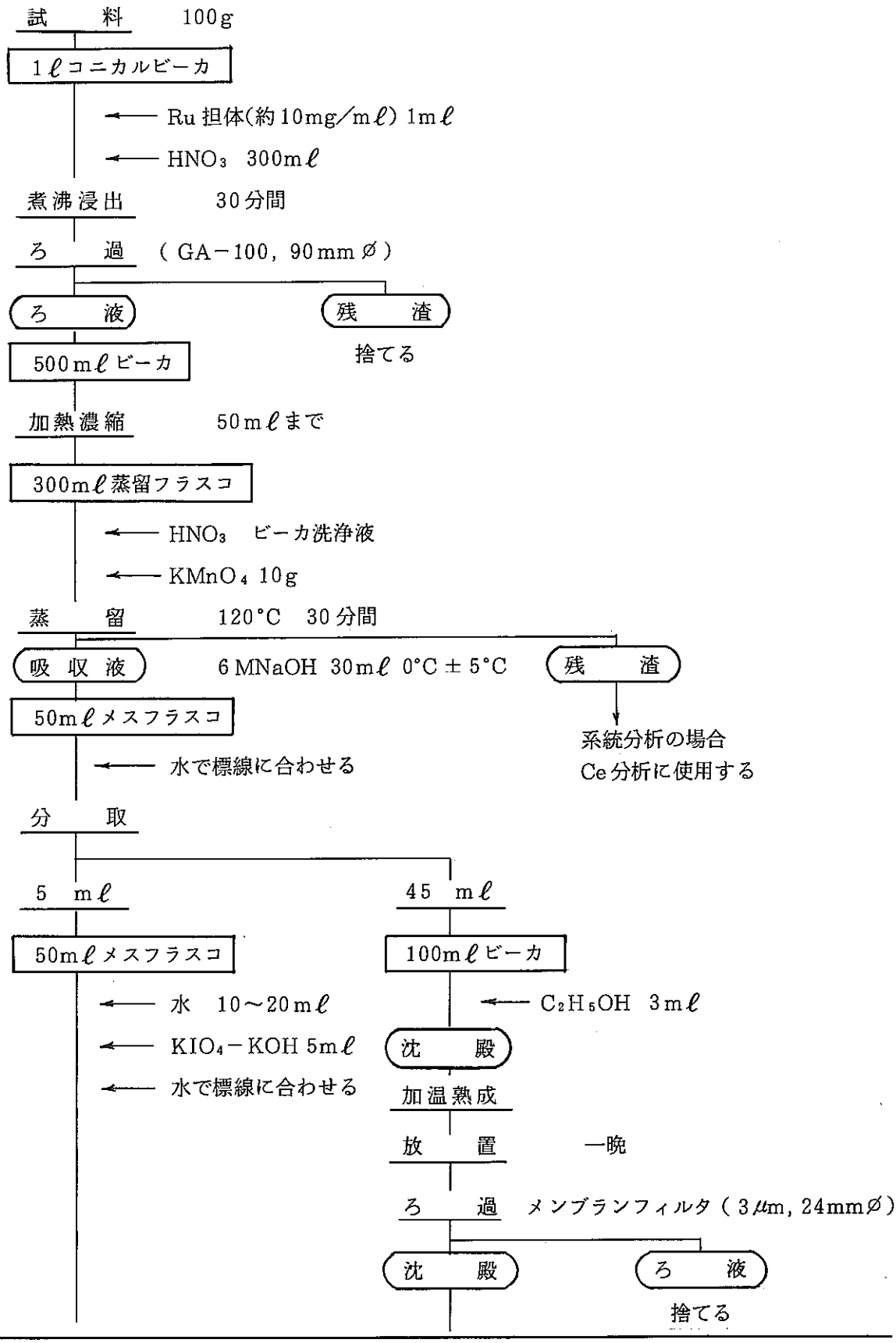
8) 西谷 他 海放特化学分析会分析法マニュアル (原安協)
" 海砂中の放射性ルテニウムの分析法 "

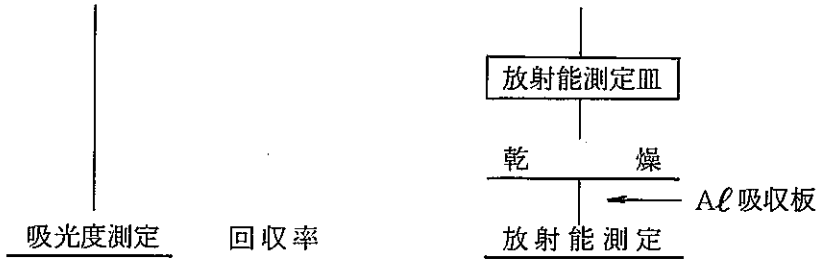
9) 三宅泰雄編 " 放射化学ハンドブック " p615 (1966) 朝倉書店

10) 山県 登 環境放射能測定法 (1969) 共立出版

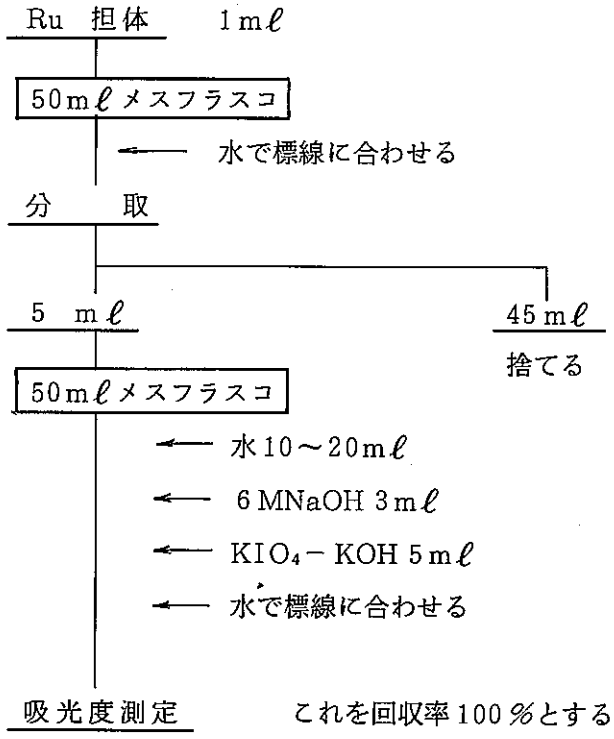
8. 工程図

1) 試料分析工程





2）比色基準試料調整工程



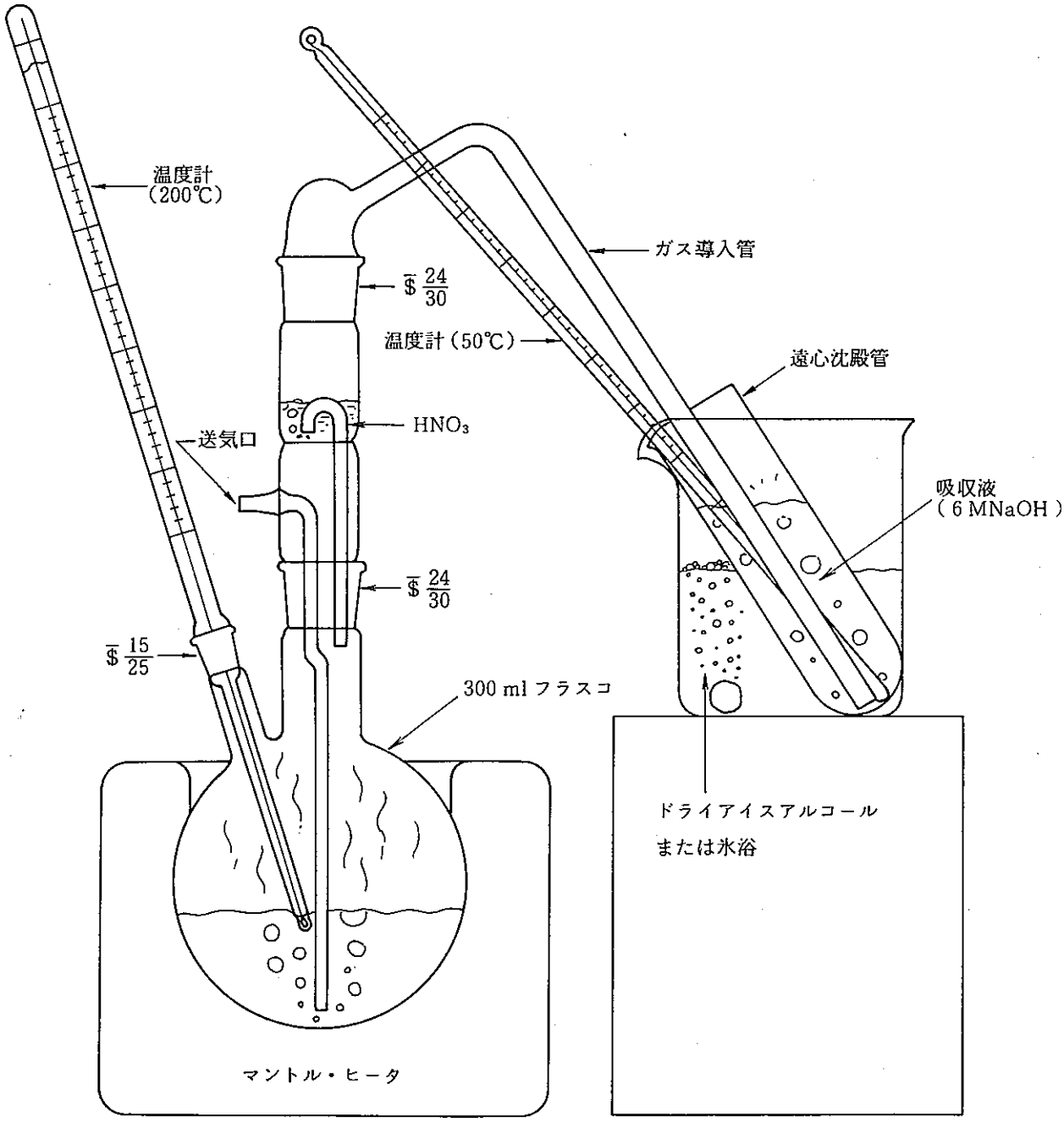

温度計
(200℃)
ガス導入管
$\overline{\$}\frac{24}{30}$
温度計(50℃)
遠心沈殿管
HNO_3
送気口
吸収液
(6 MNaOH)
$\overline{\$}\frac{24}{30}$
$\overline{\$}\frac{15}{25}$
300 ml フラスコ
ドライアイスアルコール
または氷浴
マントル・ヒータ

図1 蒸 留 装 置

海底土・海岸砂中の^{137}Cs分析法

本法は，「Ge(Li)半導体検出器を用いたγ線スペクトロメトリ」(40・501・55・GELI・01(1986))に準ずるものとする。

海底土中の放射性セリウム分析法

1. 要 旨

海底土中の放射性セリウムを硝酸で煮沸浸出したのち，シュウ酸塩を精製して大部分の他元素を除き TBP 抽出，および陰イオン交換を行い，ヨウ素酸セリウムとして分離精製する。銅吸収板を用いて，^{141}Ce，^{144}Pr の β^- 線を選別して計測し，^{141}Ce および ^{144}Ce それぞれを定量する。

2. 適用範囲

本法は，海底土中の放射性セリウムの分析に適用する。B.G 0.3 cpm，計数時間 200分，計数効率 17 %，分析回収率 60 %の場合，B.G計数の標準偏差の 3 倍を検出限界とすると検出限界値は，1 pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試 薬

1) Ce担体溶液（10 mg Ce／mℓ）：超高純度酸化セリウム CeO_2（例 Specpure，英国 Johnson Matthey Chemicals Limited）1.23 g を硝酸と過酸化水素水により溶解し，砂浴上で 2 回以上乾固したのち硝酸と少量の過酸化水素水で溶解し，水で正しく 100 mℓ にする。
2) 硝酸 HNO_3 ： 硝酸，硝酸（3＋2）
3) 塩酸 HCℓ
4) シュウ酸 $H_2C_2O_4$
5) シュウ酸アンモニウム $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$
6) 過酸化水素水 H_2O_2 （30 %）
7) 臭素酸ナトリウム溶液 $NaBrO_3$ ： 特級臭素酸ナトリウム 150 g を水で溶解して 1 ℓにする。
8) ヨウ素酸溶液 HIO_3 ： 特級ヨウ素酸 25 g を水で溶解して 500 mℓにする。
9) TBP (Tri− Butyl Phosphate)： 使用前に等量の硝酸（3＋2）で 10 分間振とうする。
10) アンモニア水 NH_4OH
11) 陰イオン交換樹脂とカラム ： 樹脂（Dowex 1×8またはダイヤイオンSA# 100，100〜200 mesh）を水に一晩浸漬したのち，カラム（ガラス製，内径 8 mm）に 5 mℓをつめ，水 20 mℓで洗浄し，次に塩酸 10 mℓずつ 2 回洗浄する。

装　置

1) 低バックグラウンド放射能測定装置
2) pHメータ
3) 電気炉　　：　最大1000℃
4) ホットプレート
5) 振とう機　　：　10本掛け
6) アスピレータ

4. 安　全

塩酸，硝酸，過酸化水素水，アンモニア水などの皮ふ，眼への飛散または濃厚ガスの吸入などがないよう注意する。

Ce(Ⅳ)，臭素酸ナトリウムおよび硝酸のいずれも強酸化剤であるから，使用済TBPは水洗したのち冷暗所に保管する。水洗をおこたると自然発火等不慮の事故の原因となるので注意する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 試料100gを1ℓコニカルビーカに分取し，Ce担体溶液1mℓを正確に加える。	
2) 硝酸300mℓを少量ずつ加える。	2) 一度に加えると激しく発泡してあふれることがあるので注意する。消泡剤(n−オクチルアルコール)を2〜3滴加えるとよい。
3) 過酸化水素水20mℓを加え，軽く振るようにして撹拌する。しばらく放置したのちさらに過酸化水素水20mℓを加えて一晩放置する。	3) 放置時間は試料にもよるがCeを十分浸出させるためには一晩放置することが望ましい。
4) 砂浴上で30分間煮沸浸出する。	
5) ブラナ漏斗とグラスファイバろ紙(GA−100，90mmφ)でろ過する。残渣は水で洗浄し，洗液はろ液と合わせて1ℓビーカに入れる。	
6) 溶液をガラス棒で撹拌してから砂浴上で100mℓまで加熱濃縮する。	6) 溶液の撹拌をおこたると突沸する恐れがあるので注意する。
7) 水を加えて全量を800mℓにしたのち，シュウ酸20gを加え，よく撹拌する。	
8) アンモニア水を加えて，pH 1.5に調整しシュウ酸	

操　　作	備　　考
塩の沈殿を生成する。	
9) 沈殿は，ホットプレート（100℃）で加温し十分に熟成させたのち，一晩放置する。	
10) 沈殿をメンブランフィルタ（8 μm, 47 mmφ）でろ過し，水で3回洗浄する。ろ液および洗液は捨てる。	
11) 沈殿をろ紙と共に磁製るつぼに入れ砂浴上で乾燥したのち，電気炉700℃で1～2時間焼く。	
12) 放冷後，試料をるつぼから200 mℓビーカに移し水を少量加えたのち硝酸を少量ずつ滴下して溶解する。	12) 試料のほとんどが炭酸カルシウム塩であり，硝酸との反応が激しいので注意する。
13) るつぼに残った試料は，水を少量加えたのち，硝酸10 mℓと過酸化水素水1 mℓで溶解し，操作12)のビーカに合わせる。	
14) 再びるつぼに硝酸10 mℓと過酸化水素水1 mℓを加え，加温溶解して12)のビーカーに合わせる。るつぼは水で洗浄し，洗液はビーカに合わせる。	
15) 溶液を砂浴上で30 mℓまで濃縮したのち，硝酸30 mℓを加え再び30 mℓまで濃縮し放冷する。	15) 濃縮はビーカに時計皿をして行い，乾固させないように注意する。
16) あらかじめ等量の硝酸（3＋2）で10分間振とうしたTBP 30 mℓを入れた100 mℓ分液ロートに濃縮液を移す。	16) TBPを使用するときは，ゴム手袋をする。
17) ビーカを硝酸10 mℓで洗浄し分液ロートに合わせる。	
18) ビーカに臭素酸ナトリウム溶液5 mℓと硝酸10 mℓを入れて洗浄し，分液ロートに合わせる。	
19) ビーカに硝酸10 mℓを入れて洗浄し，分液ロートに合わせる。	
20) 分液ロートを5分間振とうし，セリウムを抽出する。水相は無色であることを確認したのち捨てる。	20) 分液ロートは振とうする前に軽く2～3回振ってガス抜きを行う。
21) 有機相に硝酸（3＋2）20 mℓと臭素酸ナトリウム溶液2 mℓを加え，3分間振とうして洗浄する。洗液（水相）は捨てる。洗浄操作は3回行う。	

操　　作	備　　考
22) 有機相に硝酸(3+2) 20 mℓと過酸化水素水2 mℓを加え，5分間振とうしてセリウムを逆抽出する。逆抽出液(水相)は100 mℓビーカに集める。 逆抽出操作は2回行う。	
23) 逆抽出液を砂浴上で蒸発乾固する。	
24) 放冷後，過酸化水素水4滴と硝酸10 mℓを加え蒸発乾固し，有機物を分解する。操作は，3回行う。 有機物が多いときは何回か繰り返し行う。	24) 過酸化水素水は，試料をうるおすように滴下する。
25) 砂浴からおろしビーカが温かいうちに塩酸10 mℓと過酸化水素水3滴を加え，完全に溶解する。	25) 溶解し難いときは，さらに過酸化水素水を加え加温するとよい。
26) あらかじめ塩酸で調整してある陰イオン交換カラムに溶液を通し，流出液を別の100 mℓビーカに受ける。 ビーカは塩酸10 mℓに過酸化水素水1滴を加えて洗浄しイオン交換カラムに入れる。洗浄操作は2回行う。	26) 妨害イオンはほとんど吸着して除かれる。
27) 流出液を砂浴上で蒸発乾固する。	
28) 放冷後，過酸化水素水4滴と硝酸10 mℓを加えて蒸発乾固し，有機物を分解する。 操作は3回行い完全に有機物を分解する。	
29) 放冷後，過酸化水素水4滴と硝酸5 mℓを加え，加温して完全に溶解する。加温は過酸化水素水が分解するまで行う。	29) 溶けないときは，さらに過酸化水素水数滴を加え，しばらくおいてから加温するとよい。
30) ヨウ素酸溶液20 mℓをビーカの内壁を洗うように加えたのち，臭素酸ナトリウム溶液5 mℓを加え，ヨウ素酸セリウム $Ce(IO_3)_4$ の黄色沈殿を生成する。	
31) 沈殿は砂浴上で突沸させないよう軽く振り混ぜながら十分熟成させたのち，一晩放置する。	31) 振り過ぎると沈殿がビーカの壁に付きロスの原因となる。
32) あらかじめ秤量したメンブランフィルタ(3 μm 24 mmφ)にヨウ素酸セリウムの沈殿をろ過する。ろ液は捨てる。	
33) 沈殿を水(10 mℓ／1回)で3回洗浄する。	
34) 沈殿をろ紙ごと放射能測定皿に移しデシケータ内で乾燥する。乾燥したのち秤量し，ろ紙の重量を差し引いて，沈殿の重量を求める。	34) 乾燥は，デシケータ内で1日以上行い完全に乾燥させる。

操　　作	備　　考
35) 試料中にあらかじめ含まれる安定セリウムの量を「海底土中の安定セリウムの分析法」により定量する。	
36) 沈殿の重量と安定セリウムの定量結果から計算により回収率を求める。	
37) 沈殿に銅吸収板(80mg/cm²)をのせ低バックグラウンド放射能測定装置で放射能を測定し，カウント数をS_1とする。 バックグラウンド測定用試料として放射能測定皿にメンブランフィルタと銅吸収板(80mg/cm²)をのせて測定し，カウント数をB_1とする。	37) ^{144}Ceのβ線をしゃへいできる厚さの吸収板を使用する。 核実験直後など^{141}Ceの存在が予測される場合は，操作37)のあとさらに銅吸収板(120mg/cm²)をのせ放射能を測定する。 バックグラウンドの測定も銅吸収板(120mg/cm²)を追加して行う。 計数効率は，あらかじめ^{144}Ce，^{141}Ceについて，銅吸収板の厚さ毎に求めておく。
38) 6.計算に従って放射性セリウムの量を求める。	

6. 計　　算

$$C_4 = \left(\frac{S_1}{t_1} - \frac{B_1}{t_{b1}}\right) \times \frac{100}{E_1} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{D_4} \times \frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C_4 = \sqrt{\frac{S_2}{t_1^2} + \frac{B_1}{t_{b1}^2}} \times \frac{100}{E_1} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{D_4} \times \frac{1}{2.22}$$

ここで

C_4 ： ^{144}Ceの放射能濃度(pCi/kg・乾)

σC_4 ： C_4の標準偏差(1σ)

S_1 ： 80mg/cm² の銅吸収板をのせた時のカウント数

B_1 ： 80mg/cm² の銅吸収板をのせた時のバックグラウンドのカウント数

t_1 ： S_1の計数時間(分)

t_{b1} ： B_1の計数時間(分)

E_1 ： 80mg/cm² の銅吸収板をのせた時の^{144}Prの計数効率(%)

(S. 60. 4. 1より銅吸収板による外部吸収は，計数効率で補正する。)

R ： 回収率（%）$= \dfrac{\text{沈殿の重量（mg）} \times \text{Ce の質量} \times 100}{\text{（担体の量（mg）} - \text{安定 Ce の量（mg））} \times \text{Ce}(IO_3)_4 \text{ の質量}}$

W ： 供試量（kg・乾）

D_4 ： 試料採取日から測定完了日までの期間における ^{144}Ce の減衰補正（$T_{1/2}$ ： 285日）

また，核実験直後など ^{141}Ce の存在が予測される時は次式に従って計算する。

$$C_4 = \left(\frac{S_2}{t_2} - \frac{B_2}{t_{b2}}\right) \times \frac{100}{E_3} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{D_4} \times \frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C_4 = \sqrt{\frac{S_2}{t_2^2} + \frac{B_2}{t_{b2}^2}} \times \frac{100}{E_3} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{D_4} \times \frac{1}{2.22}$$

$$C_1 = \left[\left(\frac{S_1}{t_1} - \frac{B_1}{t_{b1}}\right) \times \frac{100}{E_2} - \left(\frac{S_2}{t_2} - \frac{B_2}{t_{b2}}\right) \times \frac{100 \times E_1}{E_2 \times E_3}\right] \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{D_1} \times \frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C_1 = \sqrt{\left(\frac{S_1}{t_1^2} + \frac{B_1}{t_{b1}^2}\right) \times \left(\frac{100}{E_2}\right)^2 + \left(\frac{S_2}{t_2^2} + \frac{B_2}{t_{b2}^2}\right) \times \left(\frac{100 \times E_1}{E_2 \times E_3}\right)^2} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{D_1} \times \frac{1}{2.22}$$

ここで

C_1 ： ^{141}Ce の放射能濃度（pCi／kg・乾）

σC_1 ： C_1 の標準偏差（1 σ）

S_2 ： 200 mg／cm^2 の銅吸収板をのせた時のカウント数

B_2 ： 200 mg／cm^2 の銅吸収板をのせた時のバックグラウンドのカウント数

t_2 ： S_2 の計数時間（分）

t_{b2} ： B_2 の計数時間（分）

E_2 ： 80 mg／cm^2 の銅吸収板をのせた時の ^{141}Ce の計数効率（%）

E_3 ： 200 mg／cm^2 の銅吸収板をのせた時の ^{144}Pr の計数効率（%）

D_1 ： 試料採取日から測定完了日までの期間における ^{141}Ce の減衰補正（$T_{1/2}$ ： 32.5 日）

7. 解説と文献

この方法は従来のMIBKによる抽出法またはTBPによるCe(IV)の抽出法を簡素化し改良したものである。

Ce(IV)の抽出については文献1), 2)に示されている。

文 献

1) J. C. Warf, J. Am. Chem. Soc. 71, 3257～8(1949)

2) 大和他, 日本原子力学会47年年会(東海大学) 要旨集Ⅱ分冊1－7(P, 109)

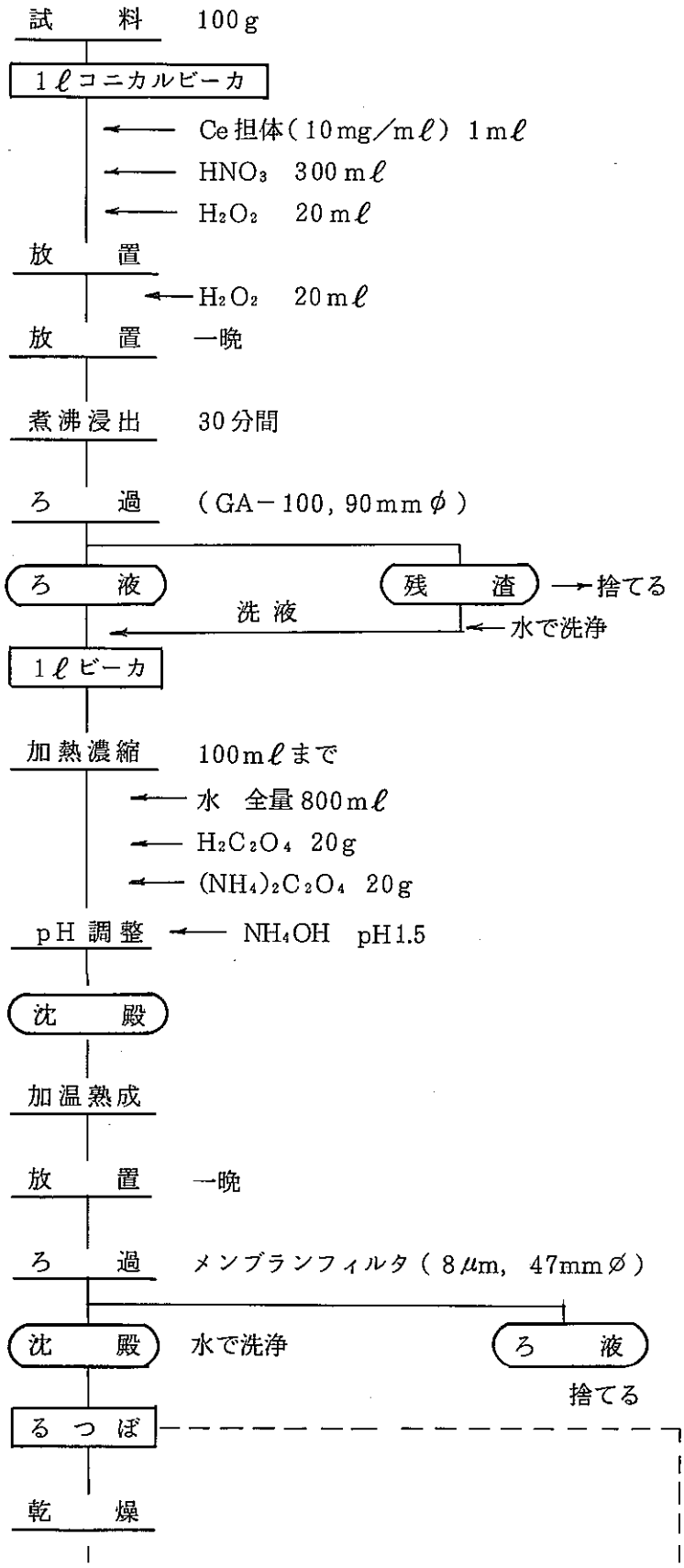
3) PG－Report 205(W) " Analytical Method for Reactor Fuel Processing and Effluent Treatment Plant Solutions"

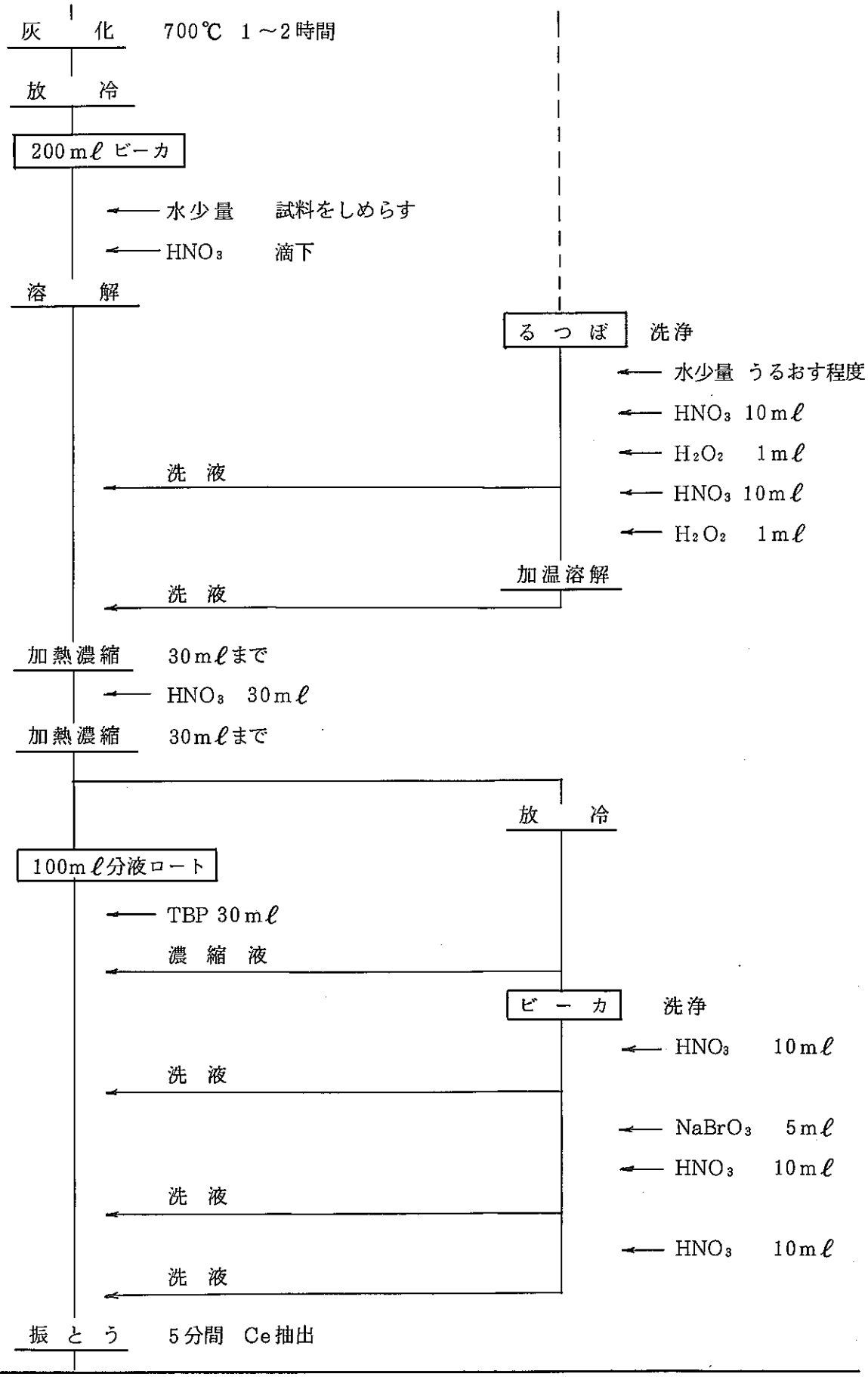
4) 木村他, 分析化学6, 719～723(1957)

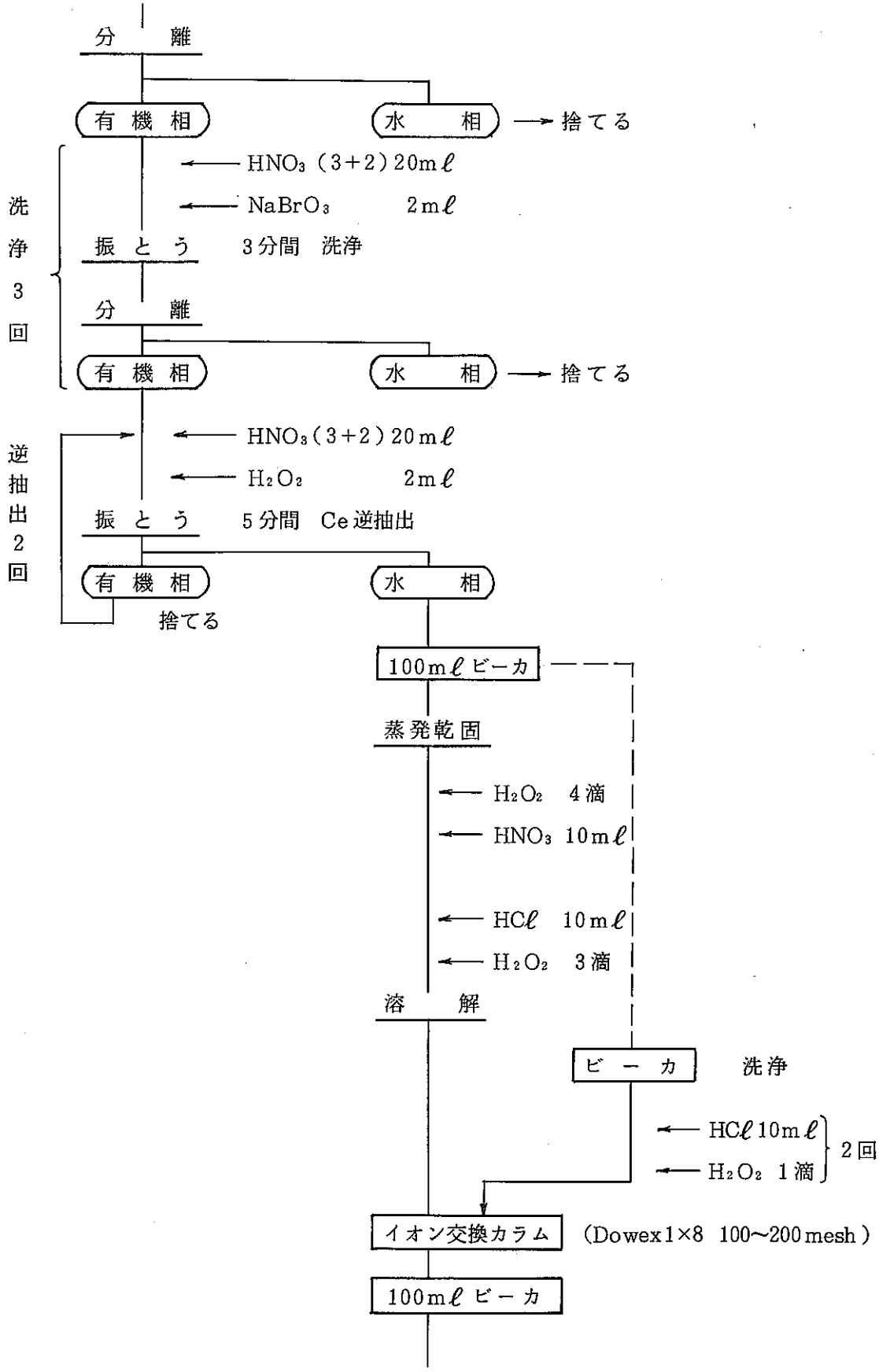
5) 塩崎・背戸, 原安協・化学分科会分析法マニュアル
" 海水中の放射性セリウム, ルテニウムの系統分析法 "(1969)

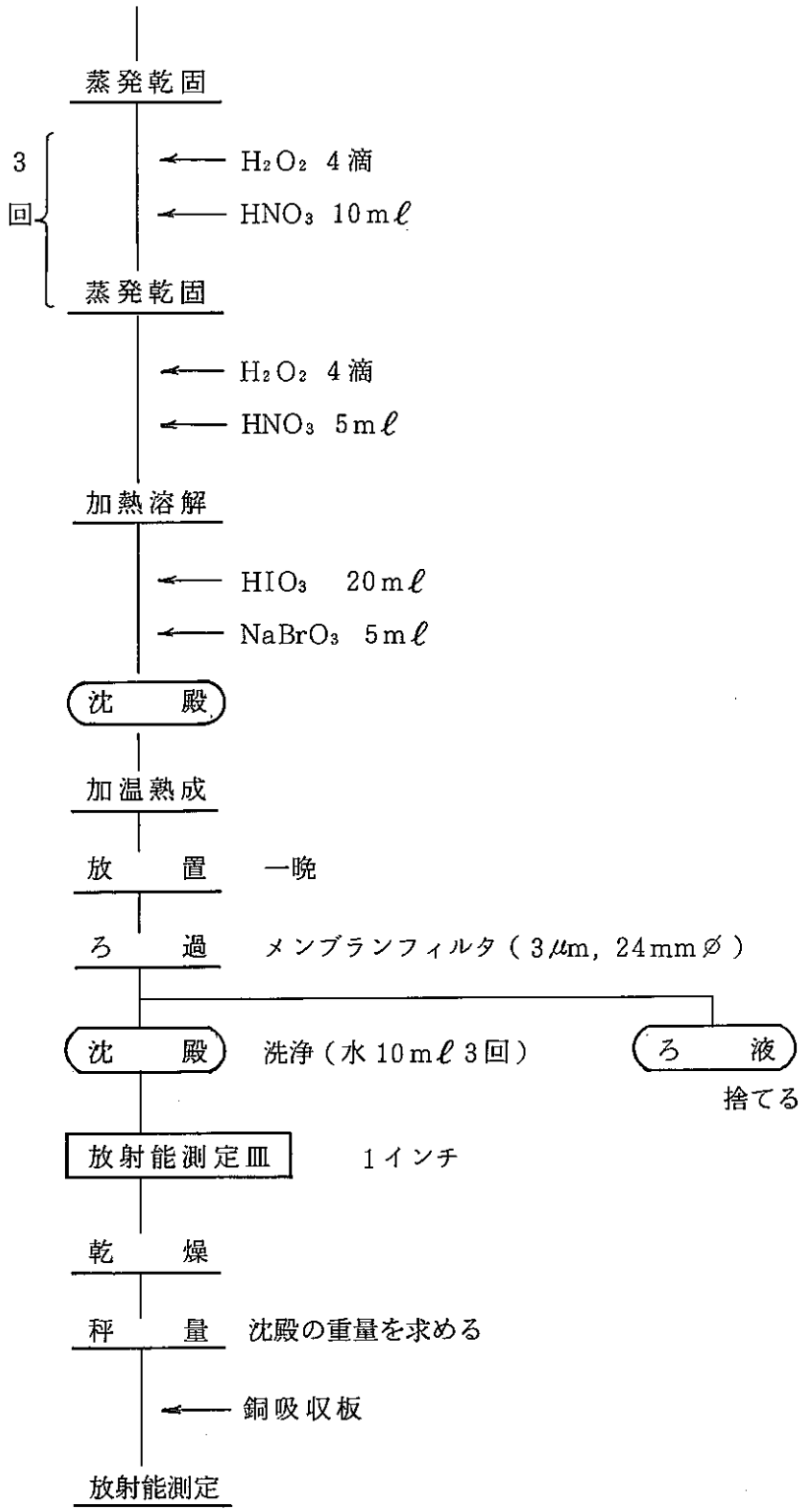
6) 重松他, 分析化学20, 575～581(1971)

8. 工程図


試料 100g
1ℓコニカルビーカ
Ce担体(10mg/mℓ) 1mℓ
HNO3 300mℓ
H2O2 20mℓ
放置
H2O2 20mℓ
放置 一晩
煮沸浸出 30分間
ろ過 (GA-100, 90mmφ)
ろ液
残渣
捨てる
洗液
水で洗浄
1ℓビーカ
加熱濃縮 100mℓまで
水 全量800mℓ
H2C2O4 20g
(NH4)2C2O4 20g
pH調整
NH4OH pH1.5
沈殿
加温熟成
放置 一晩
ろ過 メンブランフィルタ(8μm, 47mmφ)
沈殿
水で洗浄
ろ液
捨てる
るつぼ
乾燥


灰　化　700℃ 1～2時間
放　冷
200mℓ ビーカ
水少量　試料をしめらす
HNO3　滴下
溶　解
るつぼ　洗浄
水少量 うるおす程度
HNO3 10mℓ
H2O2 1mℓ
HNO3 10mℓ
H2O2 1mℓ
洗　液
加温溶解
洗　液
加熱濃縮　30mℓまで
HNO3 30mℓ
加熱濃縮　30mℓまで
放　冷
100mℓ分液ロート
TBP 30mℓ
濃　縮　液
ビーカ　洗浄
HNO3 10mℓ
洗　液
NaBrO3 5mℓ
HNO3 10mℓ
洗　液
HNO3 10mℓ
洗　液
振　と　う　5分間 Ce抽出


分　離
有機相
水　相
捨てる
HNO₃ (3+2) 20mℓ
NaBrO₃ 2mℓ
洗浄3回
振とう 3分間 洗浄
分　離
有機相
水　相
捨てる
HNO₃ (3+2) 20mℓ
H₂O₂ 2mℓ
逆抽出2回
振とう 5分間 Ce逆抽出
有機相
捨てる
水　相
100mℓビーカ
蒸発乾固
H₂O₂ 4滴
HNO₃ 10mℓ
HCℓ 10mℓ
H₂O₂ 3滴
溶　解
ビーカ
洗浄
HCℓ 10mℓ
H₂O₂ 1滴
2回
イオン交換カラム
(Dowex1×8 100〜200mesh)
100mℓビーカ


蒸発乾固
3回
H_2O_2 4滴
HNO_3 10mℓ
蒸発乾固
H_2O_2 4滴
HNO_3 5mℓ
加熱溶解
HIO_3 20mℓ
$NaBrO_3$ 5mℓ
沈殿
加温熟成
放置 一晩
ろ過 メンブランフィルタ(3μm, 24mmφ)
沈殿 洗浄(水10mℓ3回)
ろ液
捨てる
放射能測定Ⅲ 1インチ
乾燥
秤量 沈殿の重量を求める
銅吸収板
放射能測定

海底土，海岸砂および土壌中の^{239,240}Pu分析法

1. 要 旨

試料中のプルトニウムを硝酸で加熱浸出し，陰イオン交換法により精製したのち，ステンレス板上に電着する。このα線をシリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で定量する。

2. 適用範囲

本法は海底土，海岸砂および土壌中のプルトニウムの分析に適用する。B.G 0.008 cpm，計数時間80,000秒，計数効率25％，分析回収率60％の場合B.Gの標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は0.05 pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試 薬

1) ^{236}Pu標準溶液：2 dpm／mℓ（正確に1 mℓを電着し当該検出器で測定し壊変率を求めておく。）
2) 硝酸 HNO_3：硝酸，硝酸（3＋2）
3) 塩酸 HCℓ ：塩酸（7＋3）
4) 硫酸 H_2SO_4：硫酸（1＋19）
5) アンモニア水 NH_4OH：アンモニア水（1＋1）
6) 過酸化水素水 H_2O_2（30％）
7) 過塩素酸 $HClO_4$（60％）
8) チモールブル指示薬：チモールブル100 mgをアルコール100 mℓに溶解する。
9) オクチルアルコール $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$
10) 溶離液 ヨウ化水素酸－塩酸混合溶液（HI：0.1 M，HCℓ：8 M）：ヨウ化水素酸(57％) 13.6 mℓと塩酸708 mℓを混合し水で正確に1 ℓとする。
11) 水酸化ナトリウム溶液 NaOH：水酸化ナトリウム溶液（120g／ℓ）
12) 陰イオン交換樹脂：Dowex 1×8（100～200 mesh）をコンディショニング（Conditioning）する。
    ① 樹脂500 mℓを3ℓのビーカに入れ，2ℓの水を加えよく撹拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。
    ② 水酸化ナトリウム溶液（120 g NaOH／ℓ）を1 ℓ加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

③ 1ℓ の水を加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

④ 塩酸（1+1）2ℓ を加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

⑤ ①の要領で樹脂を水洗する。

⑥ 水に浸したまま保存する。

⑦ 使用直前に樹脂10mℓを図1のカラムにつめ，水10CV，硝酸（3+2）10CVを流す。

器 具

1）イオン交換用カラム 図1

2）電着セル ： 図2

3）電着板 ： 厚さ1mm，直径24.5mmのステンレス板（SUS−316）

4）電着装置

5）シリコン半導体検出器（有効面積450 mm^2）

6）検出器用真空容器

7）α線自動解析装置

8）電熱器

4. 安 全

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

2）蒸発乾固中は不測の事態に備え，フードの扉を所定の高さに調節する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1）試料50gを正確に磁製るつぼに取り ^{236}Pu 標準溶液を正確に0.5mℓ加える。 2）電気炉で550℃，4時間以上焼く。 3）試料を1ℓコニカルビーカに移す。水で湿したのち硝酸を泡がでなくなるまで滴下する。 4）硝酸（3+2）300mℓを加える。 5）1時間加熱浸出したのち，冷えないうちにろ紙（GA−100，12.5cmφ）でろ過する。砂を水で3回以上洗浄し1ℓビーカに受け濃縮する。砂を元のビーカにもどし，操作4)，5)を繰り返す。 6）溶液がシロップ状になるまで濃縮する。硝酸	3）発泡が激しい場合オクチルアルコールを滴下する。 5）ろ過時に熱硝酸の飛散にとくに注意する。

操　　作	備　　考
(3+2) 200mℓ，過酸化水素水1mℓを加え30分間煮沸する。	
7) 冷却後，メンブランフィルタ(3.0μm，47mmφ)でろ過し300mℓビーカに受ける。硝酸(3+2)で洗浄し，残渣は捨てる。	
8) 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1mℓ/min以下で通す。	
9) 硝酸(3+2)10mℓずつ10回，塩酸(7+3)10mℓずつ10回順次カラムを洗浄する。	
10) 溶離液40mℓを通しプルトニウムを溶離する。	
11) 溶出液は50mℓビーカに受け蒸発乾固する。	
12) 過塩素酸1mℓを加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	12) 過塩素酸は可燃物と接触すると発火の危険があるので取扱いに注意すること。
13) 硫酸(1+19)10mℓ加え加熱溶解する。	
14) 冷却後チモールブル指示薬を1滴滴下する。	
15) チモールブルのピンク色が黄色に変色するまでよく撹拌しながらアンモニア水(1+1)を滴下する。	
16) よく撹拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸(1+19)を滴下する。ピンク色を呈したのちさらに3滴過剰に硫酸(1+19)を滴下する。	16) この操作で溶液のpHが2.0となる。
17) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカを水で洗い，洗液も加える。	17) 電着セルを図2に示す。
18) 白金電極の先が電着液につかるようにし，電着装置にセットする。DC 1Aで2時間以上通電する。	
19) 2滴のアンモニア水(1+1)を滴下し，さらに1分間通電する。	
20) 装置からセルを外し，電解液を捨てる。セルの内側をよく水洗したのち，電着板を取り出す。	
21) 電着板を水でよく洗い乾燥後，電熱器で5分間電着板を焼付ける。	
22) 電着試料はシリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	22) 測定・解析は，α線自動解析装置取扱いマニュアルに従う。

6. 計 算

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

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

$$R = \frac{\dfrac{S_2}{t_s} - \dfrac{B_2}{t_b}}{\dfrac{E}{100} \cdot K} \cdot 100$$

ここで,

C ： Pu−239, 240放射能濃度(pCi／kg・乾)

σC ： Pu−239, 240放射能濃度の誤差(1σ)

K ： スパイクしたPu−236量(dpm)

σk ： スパイクしたPu−236量の誤差

t_s ： 試料測定時間(分)

t_b ： B.G測定時間(分)

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

S_2 ： 試料測定におけるPu−236 チャンネル計数値(counts)

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

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

R ： 回収率 (%)

E ： 計数効率(%)

W ： 供試量 (kg・乾)

7. 文 献

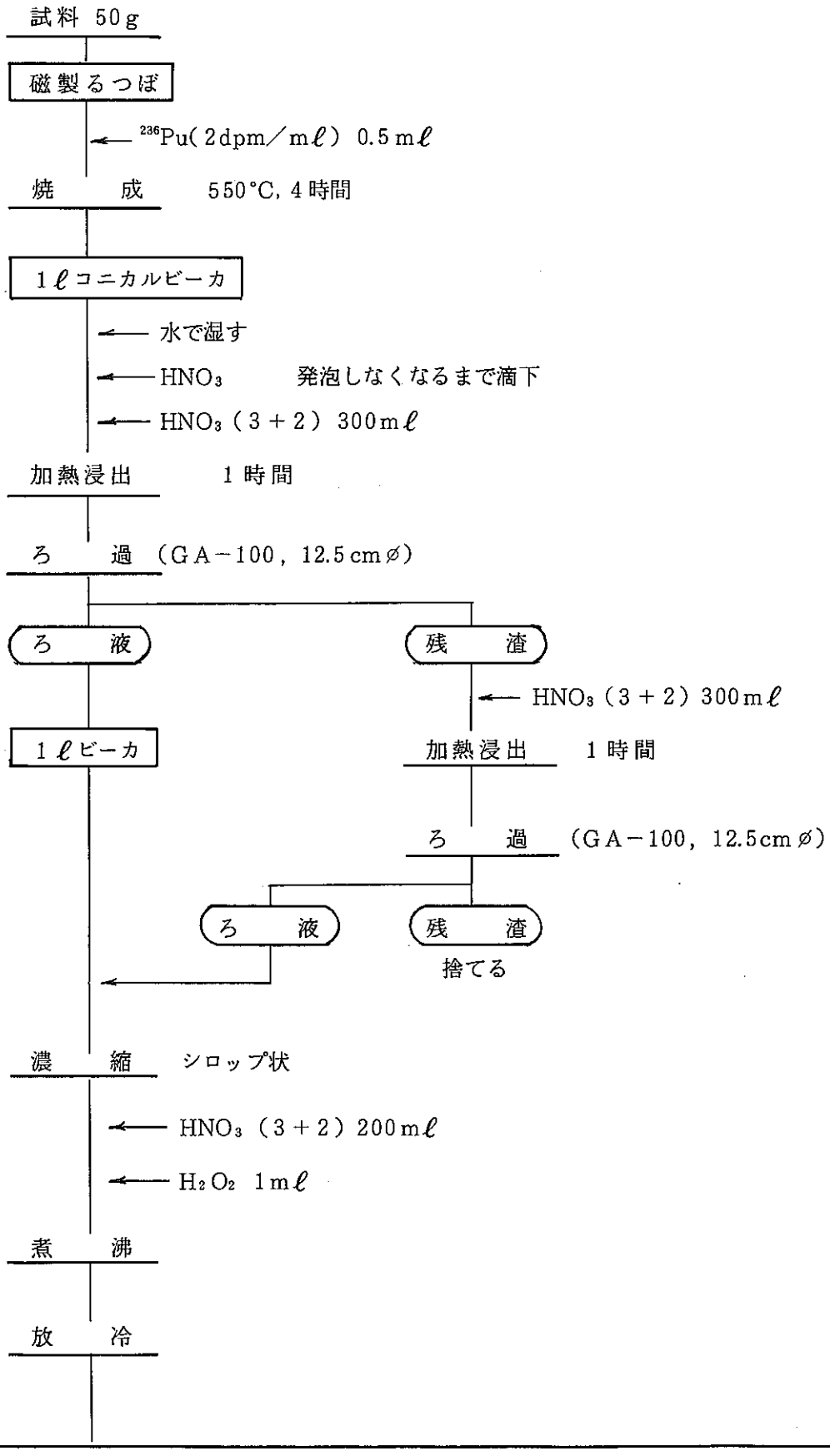
1) 井上義和, 阪上正信：Journal of Radiation Research. 11−2, 98～106(1970)

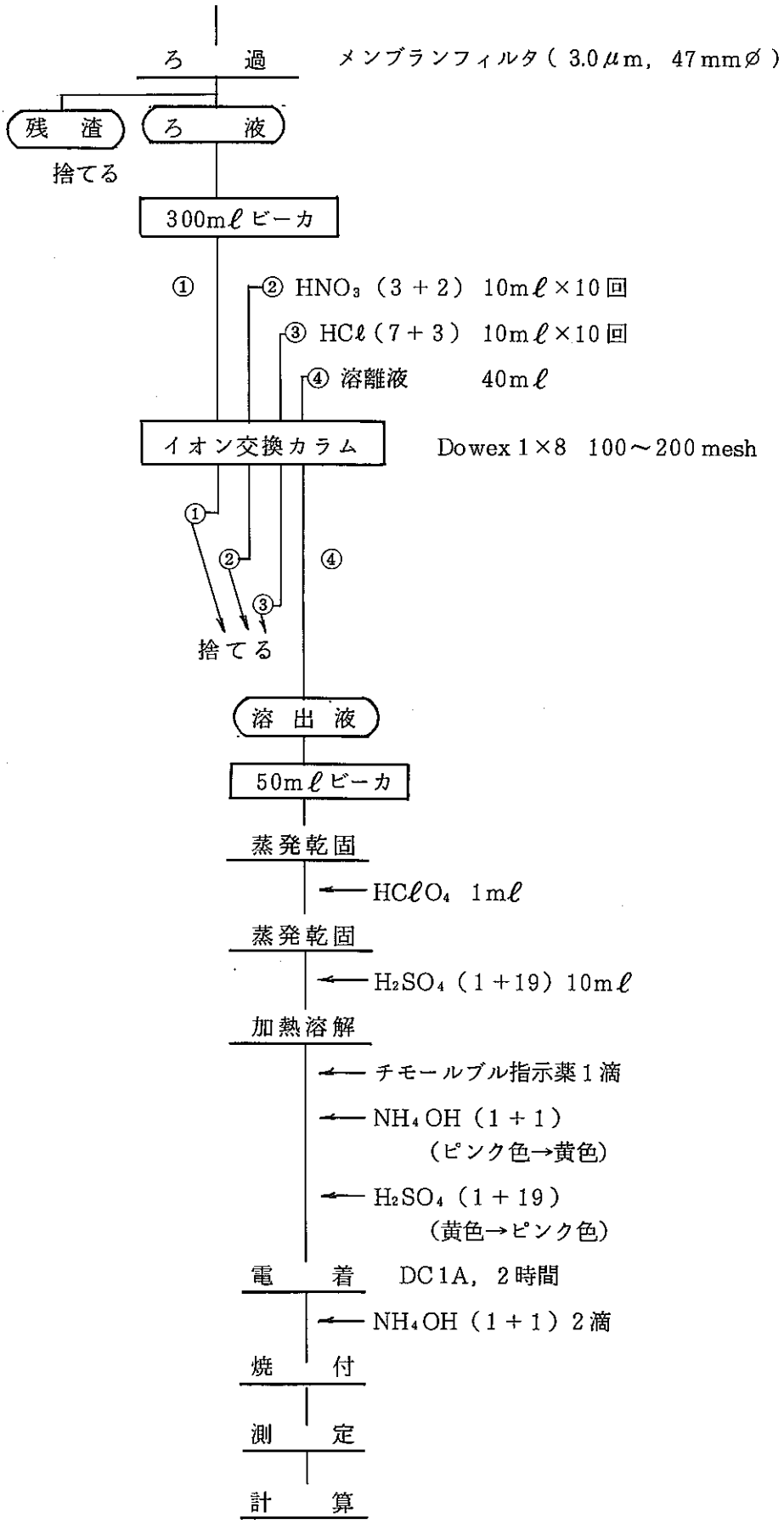
2) Norton Y. Chu：Anal. Chem., 43(3), 449(1971)

3) 長沢, 圷：原燃公社東海事業所資料, No.9 極微量プルトニウムの分析法の研究
(昭和42年6月5日)

4) 阪上正信, 今井利夫：第15回日本放射線影響学会(1972, 1A−21)

8. 工程図


試料 50g
磁製るつぼ
^{236}Pu(2dpm／mℓ) 0.5mℓ
焼　成　550°C, 4時間
1ℓコニカルビーカ
水で湿す
HNO_3　発泡しなくなるまで滴下
HNO_3 (3＋2) 300mℓ
加熱浸出　1時間
ろ　過 (GA−100, 12.5cmφ)
ろ　液
残　渣
HNO_3 (3＋2) 300mℓ
1ℓビーカ
加熱浸出　1時間
ろ　過 (GA−100, 12.5cmφ)
ろ　液
残　渣
捨てる
濃　縮　シロップ状
HNO_3 (3＋2) 200mℓ
H_2O_2 1mℓ
煮　沸
放　冷


ろ　過
メンブランフィルタ（3.0μm，47mmφ）
残　渣
ろ　液
捨てる
300mℓビーカ
①
② HNO_3（3＋2）10mℓ×10回
③ HCℓ（7＋3）10mℓ×10回
④ 溶離液　40mℓ
イオン交換カラム
Dowex 1×8　100〜200 mesh
①
②
③
④
捨てる
溶出液
50mℓビーカ
蒸発乾固
← $HClO_4$　1mℓ
蒸発乾固
← H_2SO_4（1＋19）10mℓ
加熱溶解
← チモールブル指示薬1滴
← NH_4OH（1＋1）
（ピンク色→黄色）
← H_2SO_4（1＋19）
（黄色→ピンク色）
電　着
DC 1A，2時間
← NH_4OH（1＋1）2滴
焼　付
測　定
計　算

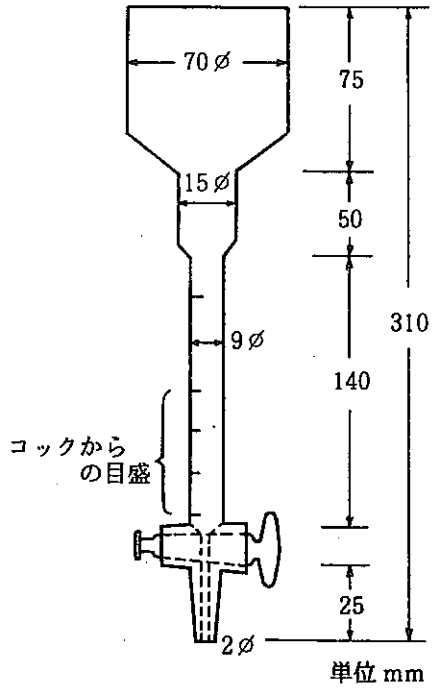


図1　イオン交換カラム

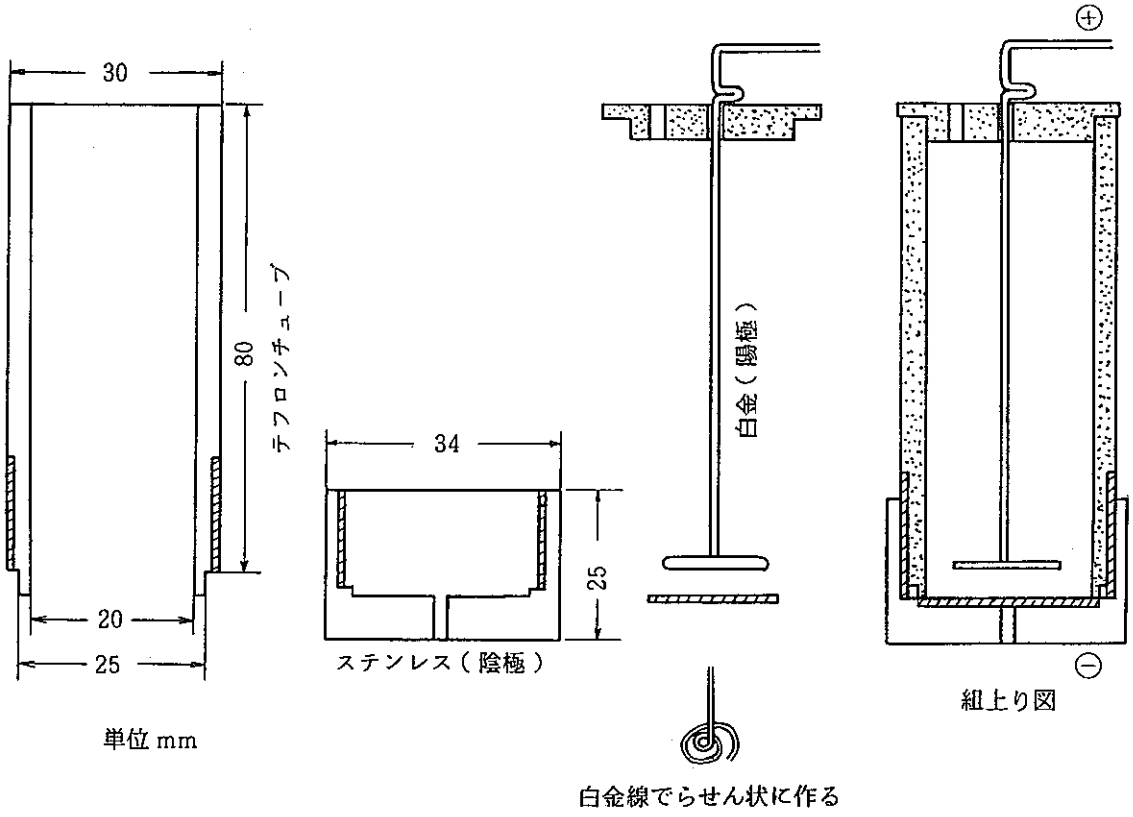


図2　電　着　セ　ル

海底土，海岸砂および土壌中の^{241}Am分析法

1. 要　旨

試料中のアメリシウムを硝酸で浸出し，硝酸系の陰イオン交換を行い，シュウ酸カルシウムと共沈捕集する。沈澱を灰化し，塩酸に溶解したのち塩酸系の陰イオン交換を行い，さらに硝酸系の陰イオン交換を行う。

最後に鉱酸−メタノール系の陰イオン交換により，アメリシウムを希土類元素と分離し電着する。シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で定量する。

2. 適用範囲

本法は海底土，海岸砂および土壌中の^{241}Amの分析に適用する。B.G 0.008 cpm，計数時間200,000秒，計数効率25％，分析回収率60％の場合，B.G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は0.03 pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試　薬

1) ^{244}Cm標準溶液　：　1dpm／mℓ（正確に1mℓ電着し，当該検出器で測定し壊変率を求めておく。）
2) 硝酸　HNO_3　：硝酸，硝酸（3＋2）
3) 塩酸　HCℓ　：塩酸（6＋1），塩酸（1＋1）
4) 硫酸　H_2SO_4：硫酸（1＋19）
5) 過塩素酸　$HClO_4$（60％）
6) アンモニア水　NH_4OH　：アンモニア水，アンモニア水（1＋1），アンモニア水（1＋100）
7) 過酸化水素水　H_2O_2（30％）
8) 水酸化ナトリウム溶液　NaOH　：水酸化ナトリウム溶液（120g／ℓ）
9) チモールブル指示薬　：チモールブル指示薬100mgをアルコール100mℓに溶解する。
10) 塩化アンモニウム　NH_4Cl
11) シュウ酸(無水)　$H_2C_2O_4$
12) シュウ酸アンモニウム　$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$
13) Fe担体溶液（20mg Fe／mℓ）：塩化第二鉄（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）97.6gを塩酸50mℓに溶解して水で1ℓにする。
14) Ca担体溶液（100mg Ca／mℓ）：特級硝酸カルシウム（$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$）294.6gを水で溶解して500mℓとする。

15) チオシアン酸アンモニウム　NH_4SCN（金属製スプーンを使用しないこと。）

16) メタノール（特級）　CH_3OH

17) 鉱酸−メタノール混合溶液

次の3種類の混合溶液を作り，褐色瓶に密栓して保存する。

(1)　1 MHNO_3 − 93％CH_3OH

1 ℓのメスフラスコにメタノール100 mℓを入れ，次に硝酸75 mℓを加え撹拌する。メタノールを標線まで加えよく撹拌する。

(2)　0.1 MHCℓ − 0.5 MNH_4SCN − 80％CH_3OH

チオシアン酸アンモニウム40g をプラスチック製のスプーンで200 mℓ のビーカに秤り取る。メタノール800 mℓを秤り，先のビーカに100 mℓ ずつ加えて，チオシアン酸アンモニウムを溶解し，1 ℓのメスフラスコへ入れる。塩酸8.6 mℓを加え水で標線に合わせる。

(3)　1.5 MHCℓ − 86％CH_3OH（アメリシウム溶離液）

メタノール860 mℓを秤り，そのうちの100 mℓを1 ℓのメスフラスコに入れ塩酸130 mℓを加える。次に残りのメタノールを入れ，水で1 ℓとする。

18) 陰イオン交換樹脂

(1)　Dowex　1×8（100〜200 mesh）・・・・硝酸系，塩酸系，イオン交換用

次のようにコンディショニングする。

①　樹脂500 mℓを3 ℓのビーカに入れ2 ℓの水を加えてよく撹拌する。静置し，樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

②　水酸化ナトリウム溶液（120g NaOH／ℓ）を1 ℓ加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

③　1 ℓの水を加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

④　塩酸（1+1）2 ℓを加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

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　使用直前に図1のカラムにつめ水10 C. Vを流す。硝酸系イオン交換の場合は硝酸（3+2）10C. Vを，塩酸系イオン交換の場合は塩酸（6+1）5 C. Vを流す。

(2)　Dowex　1×4（100〜200mesh）・・・・鉱酸−メタノール系イオン交換用

次のようにコンディショニングする。

①　樹脂500 mℓを3 ℓのビーカに入れ，2 ℓの水を加えてよく撹拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

②　1 M硝酸1 mℓを加え，よく撹拌し静置後上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

③　1 M硝酸−93％メタノール混液を1 ℓ加えよく撹拌し，静置後上澄みをデカンテーション

により取り除く。この操作を3回繰り返す。

④ 使用直前に図2のカラムにつめ，樹脂の上部を1M硝酸－93％メタノール5mℓで満たし，時計皿でカラムに蓋をする。

器 具

1) イオン交換用カラム ： 図1，図2

2) マイクロチューブポンプ ： 流速0.2～2.0mℓ／min

チューブ ： 内径1.5mm 外径3.2mm

3) 電着セル ： 図3

4) 電着板 ： 厚さ1mm，直径24.5mmのステンレス板（SUS−316）

5) 電着装置

6) シリコン半導体検出器（有効面積 450mm²）

7) α線自動解析装置

8) 電熱器

4. 安 全

1) 硝酸，塩酸，硫酸，過塩素酸，過酸化水素水あるいはアンモニア水，水酸化ナトリウム溶液の皮ふ，眼への飛散または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

2) メタノールは引火性が高いので使用場所周辺の火気に注意する。

3) メタノール鉱酸系のイオン交換の際，溶離液中にチオシアン酸イオン（SCN^-）が残留していると加熱中に突沸する恐れがあるので1M硝酸－93％メタノールで充分洗浄した後溶離する。

4) チオシアン酸イオン（SCN^-）を含む廃液等に硝酸などの酸化剤を加えて加熱すると，分解反応が急激に進行し，爆発する恐れがあるのでこの操作をしてはならない。イオン交換の廃液は水で充分希釈して廃棄すること。

5) 蒸発乾固中は，不測の事態に備え，フードの扉を所定の高さに調節する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 試料50gを磁製るつぼに採取し^{244}Cm 標準溶液を正確に0.5mℓ加える。 2) 電気炉で550℃，4時間以上灰化する。 3) 試料を1ℓコニカルビーカに移し，硝酸を泡が出なくなるまで滴下する。	

操　　作	備　　考
4) 硝酸(3+2)300mℓを加え，時計皿で蓋をして1時間加熱浸出する。	
5) 温かいうちに，グラスファイバろ紙(GA−100 12.5cmφ)でろ過する。砂を水で3回以上洗浄し，1ℓビーカに受ける。砂を元のビーカにもどし操作4),5)を繰り返す。残渣は捨てる。	5) ろ過時には熱硝酸の飛散に注意する。
6) ろ液をよく撹拌し，シロップ状になるまで濃縮する。	
7) 硝酸(3+2)150mℓ,過酸化水素水1mℓを加え，加熱溶解する。	7) 沸騰するまで加熱する。
8) 放冷後メンブランフィルタ(3,0μm，47mmφ)でろ過し，300mℓビーカに受ける。残渣は捨てる。	
9) 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1mℓ/min以下で通し，硝酸(3+2)10mℓずつ10回カラムを洗浄する。	9) 試料中のPu, Thなどを除去する。流出液がアメリシウム分析試料となる。
10) 流出液は1ℓビーカに受け150mℓ程度まで加熱濃縮する。	
11) 水500mℓを加え撹拌しながら，Ca担体溶液5mℓ，シュウ酸10g，シュウ酸アンモニウム10gを加える。	11) 試料中にCaが多量に含まれている時はCaの添加を省いてもよい。
12) アンモニア水を加えpH 1.8に調整する。	
13) シュウ酸カルシウムの白色沈殿が沈降するまで加温熟成する。	
14) メンブランフィルタ(8μm，47mmφ)でろ過し，0.1%シュウ酸アンモニウム溶液でビーカおよび沈殿を洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	
15) 沈殿をろ紙とともに磁製るつぼに移す。砂浴上で充分乾燥させてから電気炉に入れ550℃で2時間灰化する。	
16) 灰化した試料を300mℓビーカに移し，少量の水で湿らせた後塩酸30mℓを加えて溶解する。	16) 残渣が多く溶けにくい時は，さらに塩酸を追加する。
17) 水150mℓ，Fe担体溶液1mℓ，塩化アンモニウム10gを加えアンモニア水で中和し水酸化物沈殿を生成させる。	

操　　作	備　　考
18) 加温熟成後ろ紙(5A, 15cmØ)でろ過し，沈殿およびビーカを温アンモニア水(1+100)で洗浄する。ろ液・洗液は捨てる。	
19) 沈殿を塩酸(7+3) 20mℓで溶かし200mℓビーカに受ける。温水でろ紙を洗浄する。	
20) 砂浴上で蒸発乾固したのち塩酸(6+1) 20mℓを加え溶解する。	
21) 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1mℓ/min 以下で通す。	21) この操作で試料中の極微量のPu, U, Bi, Pb などを除去する。流出液がアメリシウム分析試料となる。
22) 塩酸(6+1) 10mℓずつ5回カラムを洗浄する。	
23) 流出液を100mℓビーカに受け蒸発乾固する。	
24) 硝酸(3+2) 20mℓ，過酸化水素2～3滴を加え，時計皿で蓋をして加熱溶解する。	
25) 放冷後，この溶液をあらかじめ調整したイオン交換カラムに流速1mℓ/min 以下で通す。	25) 試料中のThを完全に除去するためこの操作を行う。
26) 硝酸(3+2) 10mℓずつ3回カラムを洗浄し流出液を100mℓビーカに受け蒸発乾固する。	
27) 硝酸5mℓ，過酸化水素水0.5mℓを加え蒸発乾固する。	27) 蒸発乾固中に白色沈殿(主にTi)が生成した場合はメンブランフィルタ(0.45μm, 47mmØ)でろ過する。
28) 硝酸1mℓ，過酸化水素水2～3滴を加え，加温溶解する。	28) ビーカを時々振りながら溶解する。
29) 放冷後，メタノール12.6mℓを加え，よく撹拌する。	29) メタノールの揮散に注意し手早く行う。
30) 図2のカラムに樹脂(Dowex 1×4) 5mℓをつめ，1M硝酸－93%メタノール混液10mℓを通し，樹脂上1cm の液面の高さでカラムのコックを閉じる。	30) カラムは時計皿で蓋をしておく。
31) マイクロチューブポンプにチューブをセットし一端(吸入側)をカラムと接続する。	
32) 29)の溶液をイオン交換カラムに移し，カラムのコックを開けポンプの流速を0.3mℓ/min 以下にセットしてPOWERスイッチをONにする。	

操　　作	備　　考
33) 1M硝酸－93%メタノール混液を10mℓずつ2回，0.1M塩酸－0.5Mチオシアン酸アンモニウム－80%メタノール混液を10mℓずつ6回，1M硝酸－93%メタノール混液を10mℓずつ3回流し，カラムを洗浄する。流出液は捨てる。	33) 液が切れると気泡が入り，以後の洗浄が不可能となるので，常に樹脂上に液があるようにする。
34) アメリシウム溶離液50mℓを通し，アメリシウムを溶離する。溶出液は100mℓビーカに受け，ホットプレート上，80℃で蒸発する。	34) アルコールを完全に揮発してから次の操作を行う。
35) 硝酸5mℓ，過酸化水素水1mℓを加え蒸発乾固する。この操作を繰り返す。	
36) 放冷後，過塩素酸1mℓを加え，白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	36) 過塩素酸は可燃物と接触すると発火の危険があるので，取り扱いに注意する。
37) 硫酸(1+19)10mℓを加え加熱溶解する。冷却後チモールブル指示薬を1滴滴下する。	
38) チモールブルのピンク色が黄色に変色するまでよく撹拌しながらアンモニア水(1+1)を滴下する。	
39) よく撹拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸(1+19)を滴下する。ピンク色を呈したのちさらに3滴過剰に硫酸(1+19)を滴下する。	39) この操作で溶液のpHが約2となる。
40) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカを水で洗浄し，洗液も加える。	40) 電着セルを図3に示す。
41) 白金電極の先が電着液につかるようにし，電着装置をセットする。DC1Aで2時間以上通電する。	
42) 2滴のアンモニア水(1+1)を滴下し，さらに1分間通電する。	
43) 装置からセルを外し，電解液を捨てる。セルの内側をよく洗浄したのち電着板を取り出す。	
44) 電着板を水でよく洗い乾燥後，電熱器上で5分間電着板を焼付ける。	
45) 電着試料は，シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	45) 測定・解析は，α線自動解析装置取り扱いマニュアルに従う。

6. 計 算

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

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

$$R = \frac{\dfrac{S_2}{t_s} - \dfrac{B_2}{t_b}}{\dfrac{E}{100} \cdot K} \cdot 100$$

ここで

C ： Am − 241 放射能濃度（pCi／kg・乾）

σC ： Am − 241 放射能濃度の誤差（1σ）

K ： スパイクした Cm − 244 量（dpm）

σk ： スパイクした Cm − 244 量の誤差

t_s ： 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 Am − 241 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 Am − 241 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）

R ： 回収率（％）

E ： 計数効率（％）

W ： 供試量（kg・乾）

7. 文 献

1） E. Holm, R. Fukai：Talanta 23, 853 − 855（1976）

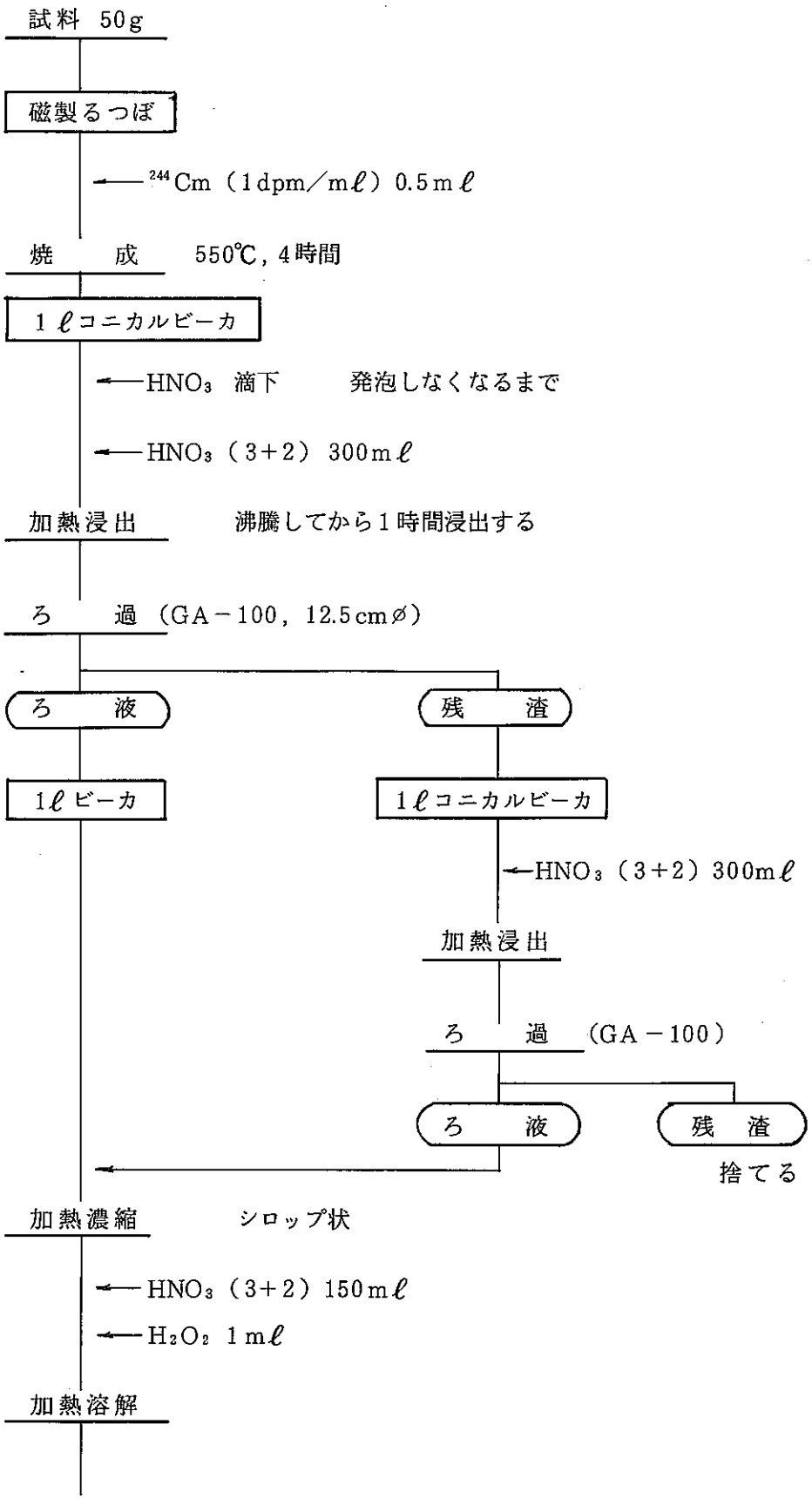
2） E. Holm, R. Fukai：Talanta 24, 659 − 664（1977）

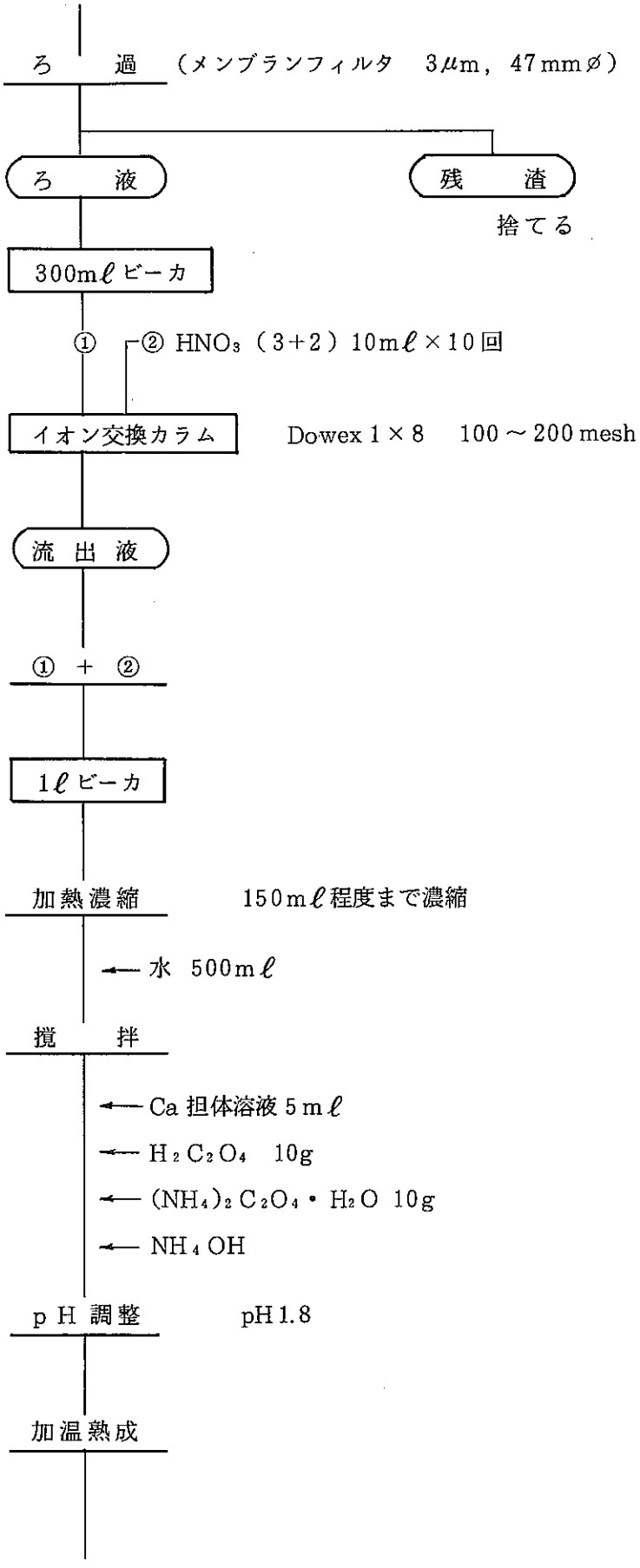
3） 大和愛司：IAEA − MONACO 海洋研究所留学報告（1979年10月）

4） A.. Yamato, M. Tnein：第15回保健物理学会発表会要旨集（1980, A − 12）

5） A. Yamato, et al.：第23回日本放射線影響学会（1980 10p − D − 4）

8. 工程図


試料 50g
磁製るつぼ
←244Cm (1dpm/mℓ) 0.5mℓ
焼　成　550℃, 4時間
1ℓコニカルビーカ
←HNO3 滴下　発泡しなくなるまで
←HNO3 (3+2) 300mℓ
加熱浸出　沸騰してから1時間浸出する
ろ　過 (GA−100, 12.5cmφ)
ろ　液
残　渣
1ℓビーカ
1ℓコニカルビーカ
←HNO3 (3+2) 300mℓ
加熱浸出
ろ　過 (GA−100)
ろ　液
残　渣
捨てる
加熱濃縮　シロップ状
←HNO3 (3+2) 150mℓ
←H2O2 1mℓ
加熱溶解


ろ　過　(メンブランフィルタ　3μm, 47mmφ)
ろ　液
残　渣
捨てる
300mℓビーカ
①
② HNO_3 (3+2) 10mℓ×10回
イオン交換カラム
Dowex 1×8　100～200 mesh
流出液
① + ②
1ℓビーカ
加熱濃縮
150mℓ程度まで濃縮
水 500mℓ
撹　拌
Ca担体溶液 5mℓ
$H_2C_2O_4$ 10g
$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 10g
NH_4OH
pH調整
pH1.8
加温熟成

ろ　過　(メンブランフィルタ　8μm, 47mmφ)

← 0.1% $(NH_4)_2C_2O_4$ 溶液洗浄

沈　殿　　ろ　液 → 捨てる

磁製るつぼ

灰　化　550°C, 2時間

300mℓビーカ

← HCℓ 30mℓ

溶　解

← 水　150mℓ

← Fe担体溶液　1mℓ

← $NH_4C\ell$　10g

← NH_4OH

中　和

加温熟成

ろ　過　(5A, 15cmφ)

← NH_4OH (H100) 洗浄

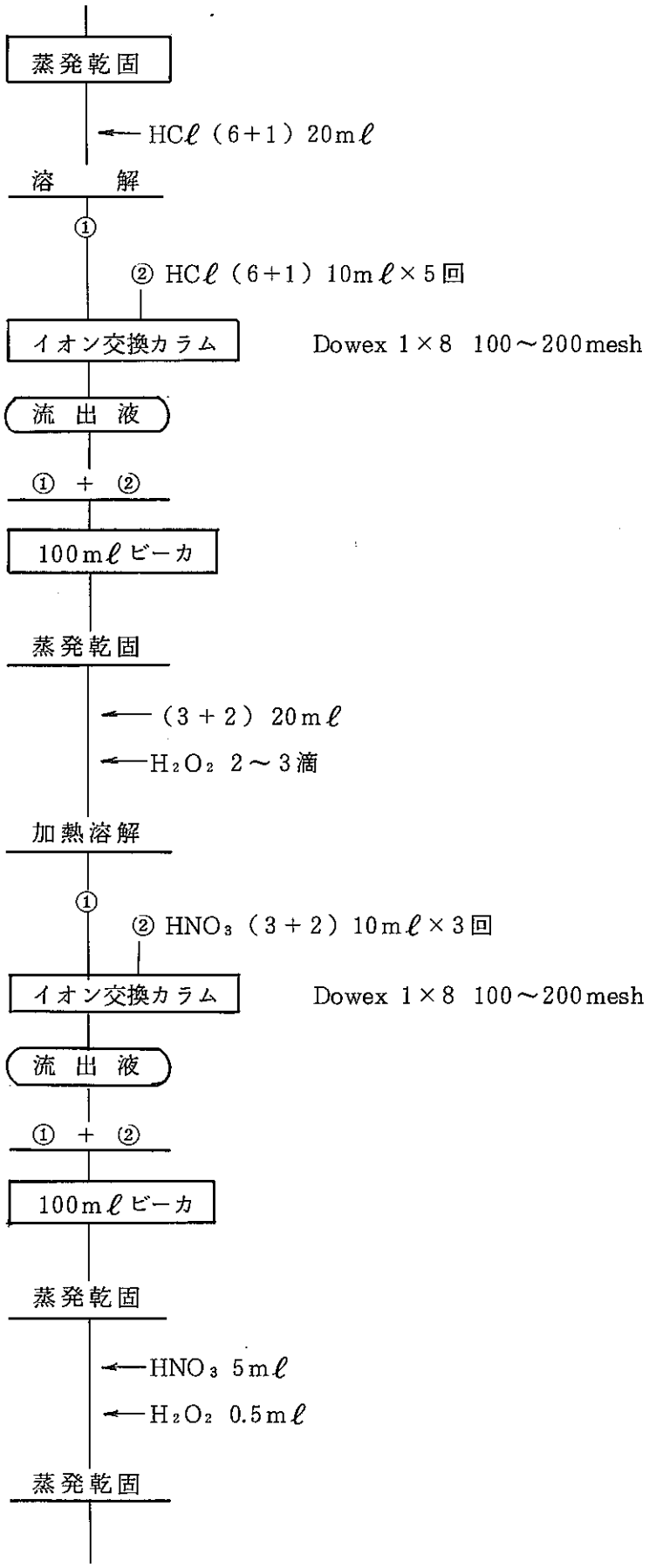
沈　殿　　ろ　液 → 捨てる

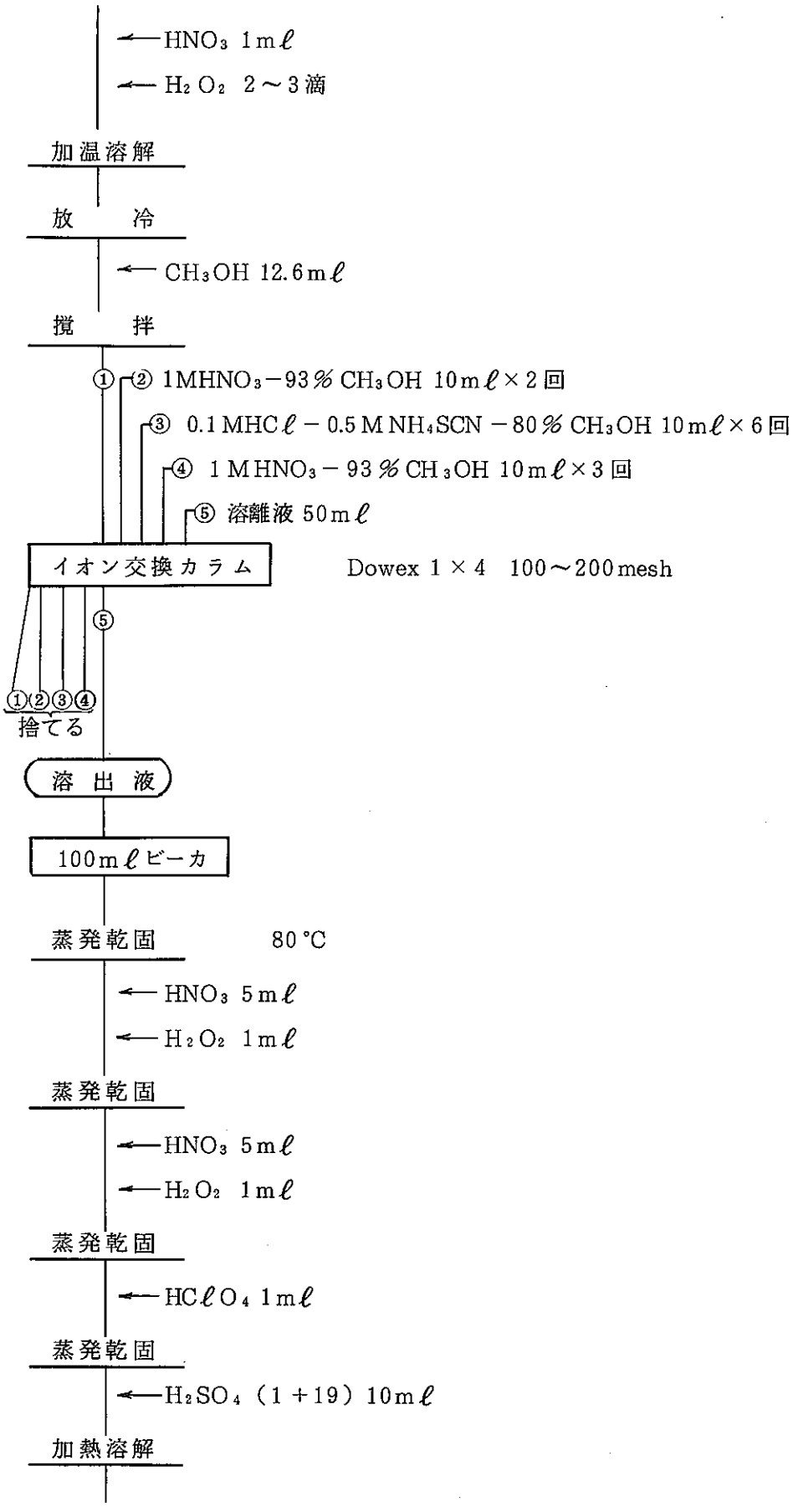
← HCℓ (7+3) 20mℓ

← 水 (洗浄)

溶　解

200mℓビーカ


蒸発乾固
HCℓ (6+1) 20mℓ
溶　解
①
② HCℓ (6+1) 10mℓ×5回
イオン交換カラム
Dowex 1×8 100～200mesh
流 出 液
① + ②
100mℓビーカ
蒸発乾固
(3 + 2) 20mℓ
H2O2 2～3滴
加熱溶解
①
② HNO3 (3 + 2) 10mℓ×3回
イオン交換カラム
Dowex 1×8 100～200mesh
流 出 液
① + ②
100mℓビーカ
蒸発乾固
HNO3 5mℓ
H2O2 0.5mℓ
蒸発乾固


HNO3 1mℓ
H2O2 2～3滴
加温溶解
放　冷
CH3OH 12.6mℓ
撹　拌
① ② 1MHNO3－93% CH3OH 10mℓ×2回
③ 0.1MHCℓ－0.5M NH4SCN－80% CH3OH 10mℓ×6回
④ 1MHNO3－93% CH3OH 10mℓ×3回
⑤ 溶離液 50mℓ
イオン交換カラム
Dowex 1×4 100～200mesh
⑤
①②③④
捨てる
溶出液
100mℓビーカ
蒸発乾固 80℃
HNO3 5mℓ
H2O2 1mℓ
蒸発乾固
HNO3 5mℓ
H2O2 1mℓ
蒸発乾固
HCℓO4 1mℓ
蒸発乾固
H2SO4 (1＋19) 10mℓ
加熱溶解

←チモールブル指示薬　1滴

←NH_4OH（1＋1）
（ピンク色→黄色）

←H_2SO_4（1＋19）
（黄色→ピンク色）

電　着　DC1A，2時間

←NH_4OH（1＋1）2滴

焼　付

測　定

計　算

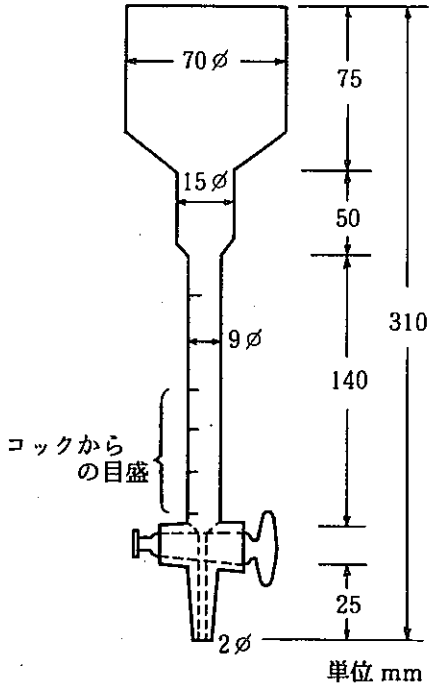


図1　イオン交換カラム

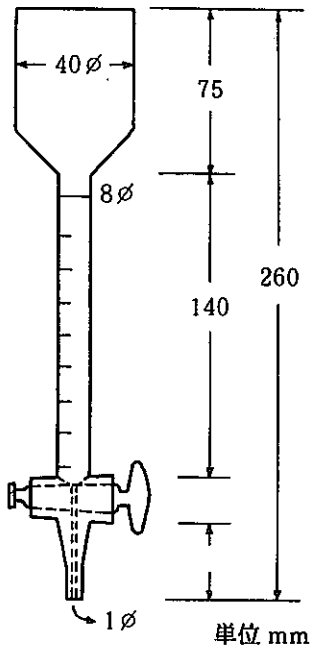


図2　イオン交換カラム

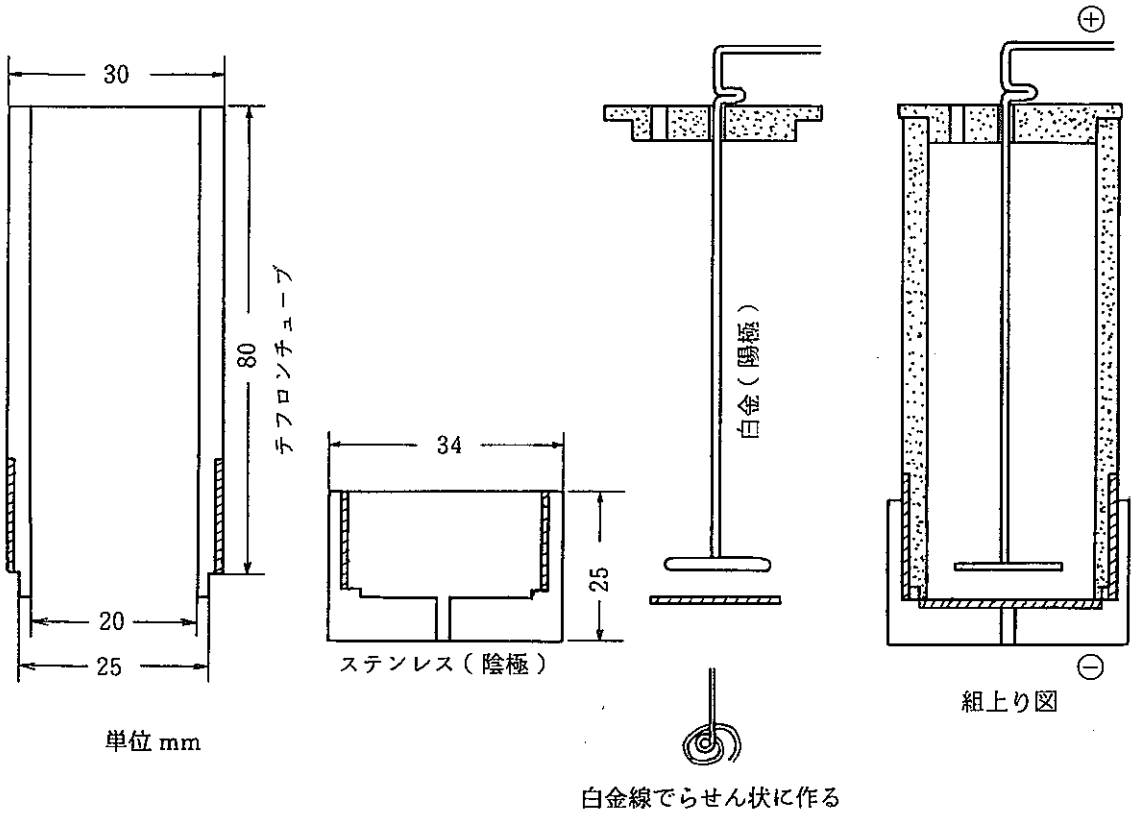


図3　電　着　セ　ル

魚介類の採取および前処理法

1. 要 旨

魚介類は，魚市場ないし漁業者から購入後，洗浄乾燥し，灰化する。ただし，^{129}I, ^{14}C 試料については，乾燥試料を分析試料および保存試料とし，その他の測定核種については灰化試料を分析試料および保存試料とする。

2. 前処理に要する器具

1) 天秤 ： 量大秤量 10 kg，感量 1 g 程度の天秤および最大秤量 5 kg，感量 0.1 g 程度の天秤。
2) 調理板
3) 包 丁
4) 磁製皿 ： 直径約 30 cm
5) 電子レンジ
6) 熱風乾燥器
7) 電気炉 ： 温度範囲，室温～800℃（プログラム温度調整器付）
8) ミキサ
9) プラスチック製試料容器

3. 採取量

1) 魚 類 ： 約 25 kg（シラスは 12 kg）
2) 貝 類 ： 約 30 kg

4. 安 全

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

5. 前処理作業手順

1) 採取日，採取場所，試料名等を所定の記録用紙に記録する。
2) 洗浄 ： 通常洗浄後食する魚種については流水で洗浄する。貝類は海水にひたし一晩砂ぬき

を行い流水洗浄する。シラスは洗浄しない。

3) 水切り ： ざるに入れ十分に水切りを行う。

4) 部分け ： ヒラメ，カレイ等の魚類は包丁で三枚におろし，肉，骨，内臓に分ける。タコ，イカは肉，内臓に分け，丸ごと食する程度のものは全体とする。貝類は，水切りを行った後，貝重量を測定して記録しラップをかけて電子レンジで加熱する。次に，身と殻とに分け殻の重量を測定し，先に測定した貝重量から殻重量を差し引き生重量とする。（昭和57年10月より実施）シラス，エビ，カタクチイワシ等丸ごと食するものはそのまま次の行程に移る。

5) 生重量の測定 ： 磁製皿に入れて0.1グラム単位まで秤量し所定の記録用紙に記録する。貝類は4)で求めた値を記録する。磁製皿はあらかじめ秤量し記録しておく。

6) 乾燥 ： 熱風乾燥器中で完全に乾燥するまで行う。110℃で5日以上行う。ただし，^{129}I, ^{14}Cの分析試料については，70℃で乾燥を行い，それをミキサでよく混ぜて均一にしたものを分析試料とする。

（注） 魚類の内臓は乾燥後捨てる。

7) 乾重量の測定 ： 0.1グラム単位まで秤量し，乾分率（％）を求める。

$$乾分率(\%) = \frac{乾燥試料の重量(g)}{生重量(g)} \times 100$$

8) 灰化 ： 乾燥試料は磁製皿に墨で番号を付け電気炉中で灰化する。灰化はプログラム温度調整器により制御し，カレイ，ヒラメ（肉），タコ，イカ，シラス等の火のつき易いものについては，450℃まで72時間かけて徐々に上昇させ，450℃を48時間保つ。その他のエビ，カニカレイ，ヒラメ（骨），貝類等については450℃まで48時間かけて徐々に上昇させ，450℃を48時間保つ。図−1参照。この条件で，灰化が十分でない時は，更に450℃で続行する。

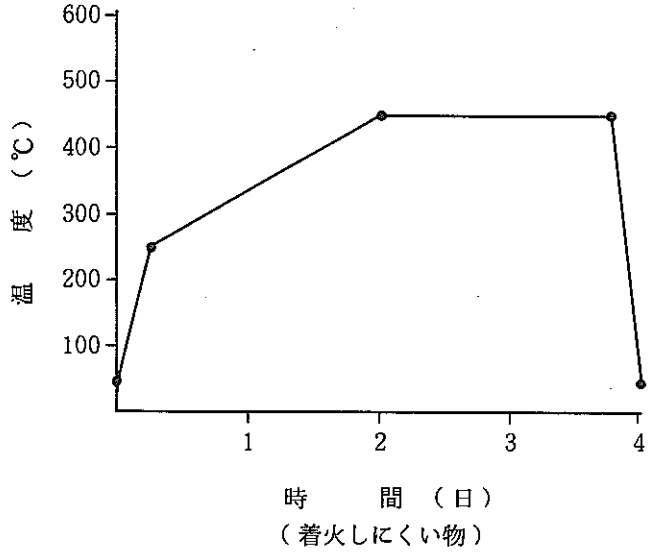
9) 灰化された試料を0.1グラム単位まで秤量し，灰分率（％）を求める。

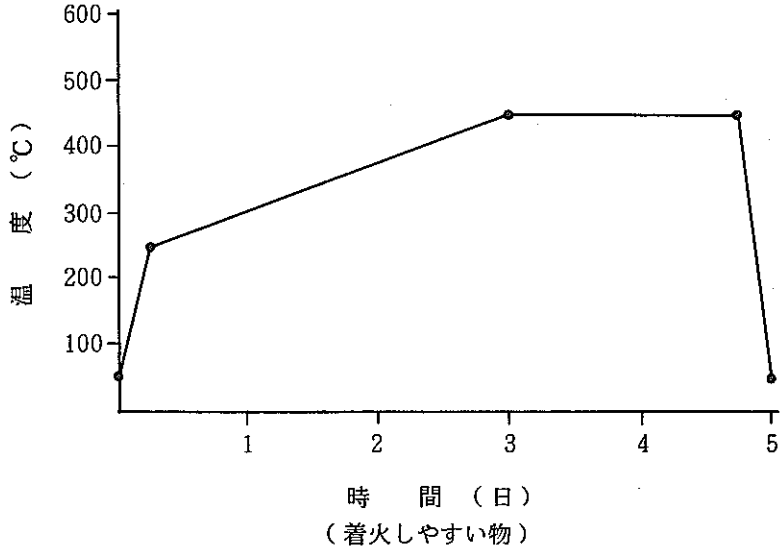
$$灰分率(\%) = \frac{灰化試料の重量(g)}{生重量(g)} \times 100$$

10) 灰は磁製皿からミキサに移し，粉砕混合したものを分析用試料とする。

11) ラベリング ： あらかじめ定めた容器に分析用試料を入れ，試料番号，採取年月日，採取点等を明記したラベルを容器の側面に貼付ける。

12) 試料の保存 ： 保存試料は定められた保存棚に収納する。


600
500
400
300
200
100
温 度 (℃)
1
2
3
4
時 間 (日)
(着火しにくい物)


600
500
400
300
200
100
温 度 (℃)
1
2
3
4
5
時 間 (日)
(着火しやすい物)

図－1 昇 温 図

海藻類の採取および前処理法

1. 要 旨

海藻類は魚市場ないし漁業者から購入後，洗浄乾燥し，灰化する。ただし，^{129}I, ^{14}C 試料については，乾燥試料を分析試料および保存試料とし，その他の測定核種については，灰化試料を分析試料および保存試料とする。

2. 前処理に要する器具

1) 天秤 ： 最大秤量 30 kg で感量 1 g の天秤および最大秤量 5 kg で感量 0.1 g 程度の天秤。
2) 調理板
3) 包 丁
4) 磁製皿 ： 直径約 30 cm
5) 熱風乾燥器
6) 電気炉 ： 温度範囲，室温～800 ℃（プログラム温度調整器付）
7) ミキサ
8) プラスチック製試料容器
9) 脱水機

3. 採取量

約 10 ～ 15

4. 安 全

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

5. 前処理作業手順

1) 採取日，採取場所，試料名等を所定の記録用紙に記録する。
2) 洗浄 ： 流しに水をはりその中で数回洗浄し，砂等がなくなるまで行う。ただし，^{129}I 試料については，迅速にざっと砂をとる程度にする。

（注） ワカメ，カジメは日数を置くと，ヌメリが出て砂がおちにくくなるので注意する。

3) 部分け ： 脱水機でよく水切りをしたのち，くきの部分を包丁で取り除く。

4) 生重量の測定 ： 試料を磁製皿に入れ，0.1グラム単位まで秤量し所定の記録用紙に記録する。（包丁で細く切ると良い）磁製皿はあらかじめ秤量し記録しておく。

5) 乾燥 ： 熱風乾燥器中で完全に乾燥するまで行う。110 ℃で3日以上行う。ただし，^{129}I, ^{14}C の分析試料については，70 ℃で乾燥を行い，それをミキサでよく混ぜて均一にしたものを分析試料とする。

6) 乾重量の測定 ： 0.1グラム単位まで秤量し，乾分率（％）を求める。

$$乾分率(\%) = \frac{乾燥試料の重量(g)}{生重量(g)} \times 100$$

7) 灰化 ： 乾燥試料は磁製皿に墨で番号を付け電気炉中で灰化する。灰化はプログラム温度調整器により制御し，48時間かけて450℃まで徐々に上昇させ，450℃を48時間保つ。図−1参照。この条件で灰化が十分でない時は，更に450℃で続行する。

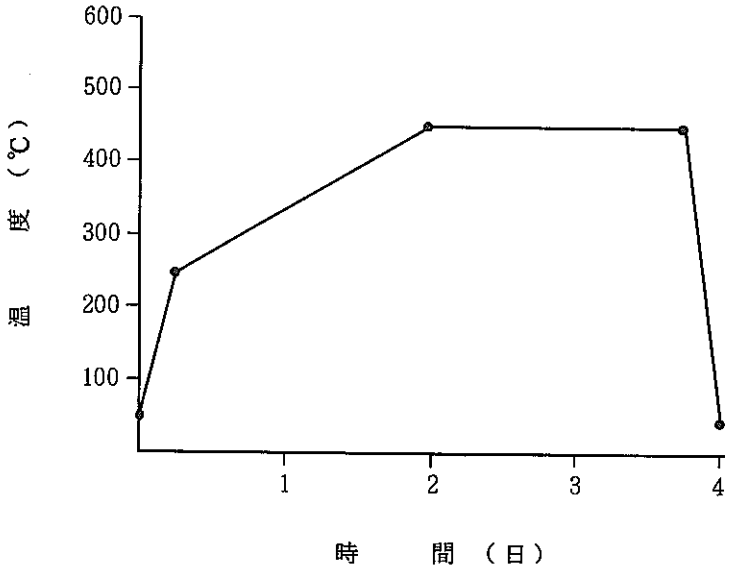
8) 灰化された試料を0.1グラム単位まで秤量し，灰分率（％）を求める。

$$灰分率(\%) = \frac{灰化試料の重量(g)}{生重量(g)} \times 100$$

9) 灰は磁製皿からミキサに移し，よく混ぜて均一にしたものを分析用試料とする。

10) ラベリング ： あらかじめ定めた容器に分析用試料を入れ，試料番号，採取年月日，採取点等を明記したラベルを容器の側面に貼付する。

11) 試料の保存 ： 保存試料は定められた保存棚に収納する。



図−1 昇温図

海産生物灰中の全β放射能測定法

本法は「農作物中の全β放射能測定法」(41・228・58・BETA・01(1986))によるものとする。

海産生物灰および農作物灰中の^{90}Sr分析法

1. 要 旨

灰試料を硝酸，過酸化水素水で湿式灰化したのち，シュウ酸塩としてCaおよびSrを捕集する。クロム酸バリウムの沈殿を作ることによってラジウムを除去したのち，炭酸塩として精製し，Y^{3+}，La^{3+}，Fe^{3+} を加えてスカベンジし10～14日保存する。この溶液にY担体を加え，生成した^{90}Yをミルキングして，シュウ酸イットリウム（$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$）沈殿としてβ線計測を行い，^{90}Srを定量する。

2. 適用範囲

本法は海産生物灰および農作物灰中の^{90}Sr分析に適用する。B.G 1 cpm，計数時間100分，計数効率40％分析回収率60％の場合B.G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は1pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試 薬

1) Sr 担体溶液（0.1g Sr／mℓ）：硝酸ストロンチウム$Sr(NO_3)_2$ 243.94gを0.3M 硝酸で溶解して1000mℓにする。

2) Ba 担体溶液（10mg Ba／mℓ）：結晶塩化バリウム$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 17.8gを0.5M 塩酸で溶解して1000mℓにする。

3) Y担体溶液（10mg Y／mℓ）：塩化イットリウム$YCl_3 \cdot 6H_2O$ 6.894gを0.2M塩酸で溶解して正確に200mℓにする。なおこの塩化イットリウムは無放射能の試薬である。

4) La 担体溶液（10mg La／mℓ）：硝酸ランタン$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 31.2gを0.5M硝酸で溶解した水で1000mℓにする。

5) Fe 担体溶液（20mg Fe／mℓ）：結晶塩化第2鉄$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 96.8gを0.5M塩酸で溶解して1000mℓにする。

6) 6M酢酸アンモニウム溶液：酢酸アンモニウム CH_3COONH_4 462.5gを水で溶解して1000mℓにする。

7) 1％炭酸アンモニウム溶液：炭酸アンモニウム$(NH_4)_2CO_3$ 10gを水で溶解して1000mℓにする。

8) 0.6％酢酸アンモニウム溶液：酢酸アンモニウム CH_3COONH_4 6gを水で溶解して1000mℓにする。

9) 0.1％シュウ酸アンモニウム溶液：シュウ酸アンモニウム$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 1gを水

で溶解して1000mℓにする。

10) 1.5Mクロム酸カリウム溶液 ： クロム酸カリウム K_2CrO_4 291.3gを水に溶解して1000mℓにする。

11) アンモニア水 NH_4OH ：アンモニア水，アンモニア水(1+100)

12) 塩化アンモニウム $NH_4Cℓ$

13) 水酸化ナトリウム NaOH

14) 炭酸ナトリウム Na_2CO_3

15) 硝酸 HNO_3

16) 塩酸 HCℓ ： 塩酸，塩酸(1+1)

17) シュウ酸 $H_2C_2O_4$

18) 過酸化水素水 H_2O_2

装 置

1) 低バックグラウンド放射能測定装置

2) pHメータ

3) 原子吸光分析装置

4) 電気炉 ： 自動制御式1000℃用

5) アスピレータ

6) ガラスフィルタ(25G−4)

4. 安 全

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

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 灰試料(生重量2kg相当)を磁製るつぼに分取し，電気炉で550℃，1時間再灰化する。	1) 本法は，40～50g灰についての分析法である。灰分が多い試料については，試料を分割し，それぞれにSr担体溶液を加え一連の操作を行った方が良い。操作23)の保存用メスフラスコに入れる時に合わせる。 目安供試量(灰重量) 魚介類　40～50g 海藻類　60～80g

操　　作	備　　考
	甲殻類　100 ～ 120 g 農作物　20 ～ 40 g
2) 試料を1ℓコニカルビーカに移し，Sr担体溶液10mℓを加える。硝酸で磁製るつぼを洗浄し，洗液は1ℓコニカルビーカに合わせる。	
3) 硝酸50mℓを少量ずつ加え，時計皿で蓋をして蒸発乾固する。	3) 泡が多量に出る時は，消泡剤（n－オクチルアルコール）を数滴加える。塩類が多い試料は，完全乾固するとビーカが割れることがあるので，乾固直前でビーカを砂浴上からおろす。
4) 硝酸20mℓを加え，時計皿で蓋をして蒸発乾固する。	
5) 硝酸15mℓ，過酸化水素水15mℓを加え，時計皿で蓋をして，蒸発乾固する。残渣が白くなるまでこの操作を繰り返す。	5) 硝酸は，制御剤として加える。
6) 残渣を塩酸50mℓで溶解する。水200mℓを加え加温溶解する。水を加え全量を700mℓとし，メンブランフィルタ(8μm，47mmφ)でろ過する。水で3回洗浄し，ろ液，洗液は1ℓビーカに受け，残渣は捨てる。	6) 溶解し難い場合は，塩酸を追加する。
7) シュウ酸50～80gを加え溶解したのち，アンモニア水でpH 4.2に調整してシュウ酸塩を生成する。沈殿は3～5時間加温熟成後一晩放置する。	7) 塩の多い試料には，シュウ酸を多目に加える。熟成後シュウ酸アンモニウム溶液を加えシュウ酸塩が新たに生成しないことを確認する。
8) 沈殿をメンブランフィルタ(8μm，47mmφ)でろ過し，0.1%シュウ酸アンモニウム溶液で3回洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	
9) 沈殿をろ紙ごと磁製るつぼに入れ，砂浴上で乾燥後，電気炉で600℃，3時間灰化する。	9) 沈殿量が多いときは，3～5時間灰化する。
10) 放冷後，沈殿を500mℓコニカルビーカに移し，少量の水で沈殿を湿したのち，硝酸を少量ずつ滴下して溶解する。	10) 沈殿量に応じて硝酸の量を調整する。
11) 磁製るつぼに硝酸10mℓを加え，加温溶解し，500mℓコニカルビーカに合わせる。磁製るつぼを水で洗浄し，洗液を500mℓコニカルビーカに合わせる。	

操　　作	備　　考
12) Fe担体溶液2mℓと水を加えて全量を200mℓとしたのち，煮沸して炭酸ガスを完全に追い出す。	
13) 撹拌しながらアンモニア水を少量ずつ加え，水酸化物の沈殿を生成する。沈殿は約10分加温熟成する。	13) 煮沸後，急に撹拌すると突沸するので静かに撹拌し，アンモニア水を少量ずつ加える。
14) 沈殿をろ紙（5A，11cmφ）でろ過し，温アンモニア水（1+100）で3回洗浄する。ろ液，洗液は，300mℓビーカに受け，沈殿は捨てる。	
15) ろ液を撹拌したのち，200mℓまで濃縮する。Ba担体溶液2mℓ，6M酢酸アンモニウム2mℓを加える。	
16) 放冷後アンモニア水と6M酢酸溶液で，pH 5.0に調整する。	
17) 約60℃まで加温したのち，撹拌しながら1.5Mクロム酸カリウム溶液1mℓを加えクロム酸バリウムの沈殿が生成するまでガラス棒で撹拌する。沈殿は3～5時間加温熟成する。	
18) 沈殿をメンブランフィルタ（0.45μm，47mmφ）でろ過し，0.6%酢酸アンモニウム溶液で3回洗浄する。ろ液，洗液は1ℓビーカに受け，沈殿は捨てる。	
19) ろ液に水を加えて全量を700mℓにし，水酸化ナトリウム7gと炭酸ナトリウム40gを加えガラス棒で撹拌して炭酸塩の沈殿を生成する。沈殿は3～5時間加温熟成する。	19) 塩の多い試料には，炭酸ナトリウムを多目に加える。熟成後炭酸ナトリウム溶液を加え炭酸塩が新たに生成しないことを確認する。
20) 沈殿をガラスフィルタ（25G−4）でろ過し，1%炭酸アンモニウム溶液で3回洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。沈殿を硝酸で溶解し，500mℓコニカルビーカに入れる。ガラスフィルタは，水で3回洗浄し，洗液も500mℓコニカルビーカに合わせる。	20) 沈殿の量に応じて硝酸の量を調整する。硝酸を加えると激しく反応するので時計皿で覆うようにする。
21) 溶液を砂浴上で200mℓまで濃縮する。	
22) 過酸化水素水を1～2滴加え，クロム酸を還元したのち，La担体溶液0.5mℓ，Y担体溶液0.5mℓFe担体溶液2mℓを加え煮沸してからアンモニア水を加えて水酸化物の沈殿を生成する。沈殿は約	22) イ)煮沸後急に撹拌すると突沸するので静かに撹拌してから少量ずつアンモニア水を加える。 ロ)ろ液が濁っている場合は，溶液を

操　　作	備　　考
10分加温熟成後，ろ紙（5A，11 cmφ）でろ過し，温アンモニア水（1+100）で3回洗浄する。 ろ液，洗液は，500mℓコニカルビーカに受け，沈殿は捨てる。	硝酸酸性に戻したのちFe担体溶液のみを加え，22)の操作を繰り返す。
23) ろ液をよく撹拌してから砂浴上で約150mℓまで濃縮し，アンモニアを追い出す。放冷後，硝酸7mℓ，Y担体溶液1mℓを加え250mℓメスフラスコに移し，水を加えて250mℓにする。	
24) よく撹拌したのちメスフラスコより500μℓを100mℓメスフラスコに取り，水を加えて100mℓに希釈し，原子吸光分析用の試料とする。	
25) 250mℓメスフラスコ中の試料は，10～14日間保存する。	25) ^{90}Sr－^{90}Yが放射平衡に達するまで保存する。
26) 試料を500mℓコニカルビーカに移し，塩化アンモニウム10gを加え煮沸して炭酸ガスを追い出したのち，アンモニア水を加えイットリウムの沈殿を生成する。沈殿は，約10分加温熟成する。	
27) 沈殿をろ紙（5A，11cmφ）でろ過し，温アンモニア水（1+100）で3回洗浄する。ろ液，洗液は1ℓコニカルビーカに受ける。	27) この時刻を記録しておく。^{90}Yの減衰開始時刻である。 ろ液は，再測定用として濃縮したのち元の250mℓメスフラスコに戻し保存する。
28) 沈殿を温塩酸（1+1）15mℓで溶解し，温水でろ紙を十分洗浄する。ろ液は，26)の500mℓコニカルビーカに受ける。水200mℓ，塩化アンモニウム10gを加え煮沸して炭酸ガスを追い出したのちアンモニア水を加えて再び水酸化イットリウムの沈殿を生成する。沈殿は約10分加温熟成する。	
29) 沈殿をろ紙（5A，11 cmφ）でろ過し，温アンモニア水（1+100）で3回洗浄する。 ろ液，洗液は捨てる。	
30) 沈殿を温塩酸（1+1）15mℓで溶解し，水でろ紙を3回洗浄する。溶液，洗液は28)の500mℓコニカルビーカに受ける。	
31) 溶液を100mℓビーカに移し，シュウ酸2gを加え溶解する。	

操　　作	備　　考
32) アンモニア水を加えてpHを1.5に調整し，シュウ酸イットリウムの沈殿を生成する。沈殿は約1時間加温熟成する。	
33) ろ過棒を用い沈殿をメンブランフィルタ(0.45 μm，24 mmφ)でろ過し，水で1回洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	33) 放射能測定皿とメンブランフィルタの重量をあらかじめ秤っておく。
34) 放射能測定皿にろ紙ごと移し，赤外線ランプで乾燥する。完全に乾燥させたのち秤量し，ろ紙，放射能測定皿の重量を差し引いて沈殿の重量を求める。	
35) Y担体の回収率を重量法あるいはICP法より求める。	35) 重量法の場合：試料重量を秤り回収率を求める。 $\text{Y回収率}(\%) = \dfrac{\text{Y量 (mg)}}{33.96\,(\text{mg}) \times 0.998} \times 100$ ICP法の場合：放射能測定終了後塩酸4 mℓでシュウ酸イットリウム沈殿を溶解する。100 mℓメスフラスコに移し，水を加え標線に合わせる。ICPを用いY量を測定する。 $\text{Y回収率}(\%) = \dfrac{\text{Y量 (mg)}}{10\,(\text{mg}) \times 0.998} \times 100$
36) 試料を低バックグラウンド放射能測定装置で測定する。	
37) 操作24)で分取した試料液を原子吸光分析法で測定しSrの回収率を求める。	37) 原子吸光測定装置の条件 波　　長：460.7 nm 光源電流：10 mA 燃料ガス：アセチレン3.5 ℓ/min 空気17 ℓ/min
38) 6.計算に従い^{90}Sr量を求める。	

6. 計　算

$$C=\left(\frac{N_s}{t_s}-\frac{N_b}{t_b}\right)\times\frac{100}{E}\times\frac{100}{R}\times\frac{1}{2.22}\times\frac{D_1}{D_2}\times\frac{1}{W}\times\frac{A}{100}\times\frac{1}{0.998}$$

$$\sigma C=\sqrt{\frac{N_s}{t_s^2}+\frac{N_b}{t_b^2}}\times\frac{100}{E}\times\frac{100}{R}\times\frac{1}{2.22}\times\frac{D_1}{D_2}\times\frac{1}{W}\times\frac{A}{100}\times\frac{1}{0.998}$$

ここで

C：^{90}Sr 放射能濃度（pCi／kg・生）

σC：Cの標準偏差（1σ）

N_s：試料の計数値

N_b：バックグラウンドの計数値

t_s：試料の計測時間（分）

t_b：バックグラウンドの計測時間（分）

E：測定器の計数効率（%）

R：回収率(%) $=\dfrac{\text{原子吸光による全Sr回収量(g)}}{\text{担体Sr量(g)}+\text{試料中安定Sr量(g)}}\times$ Y担体回収率(%)

D_1：計測時間中の減衰補正

D_2：Y分離後測定開始までの減衰補正

W：供試量（kg・灰）

A：灰分率（%）

7. 文　献

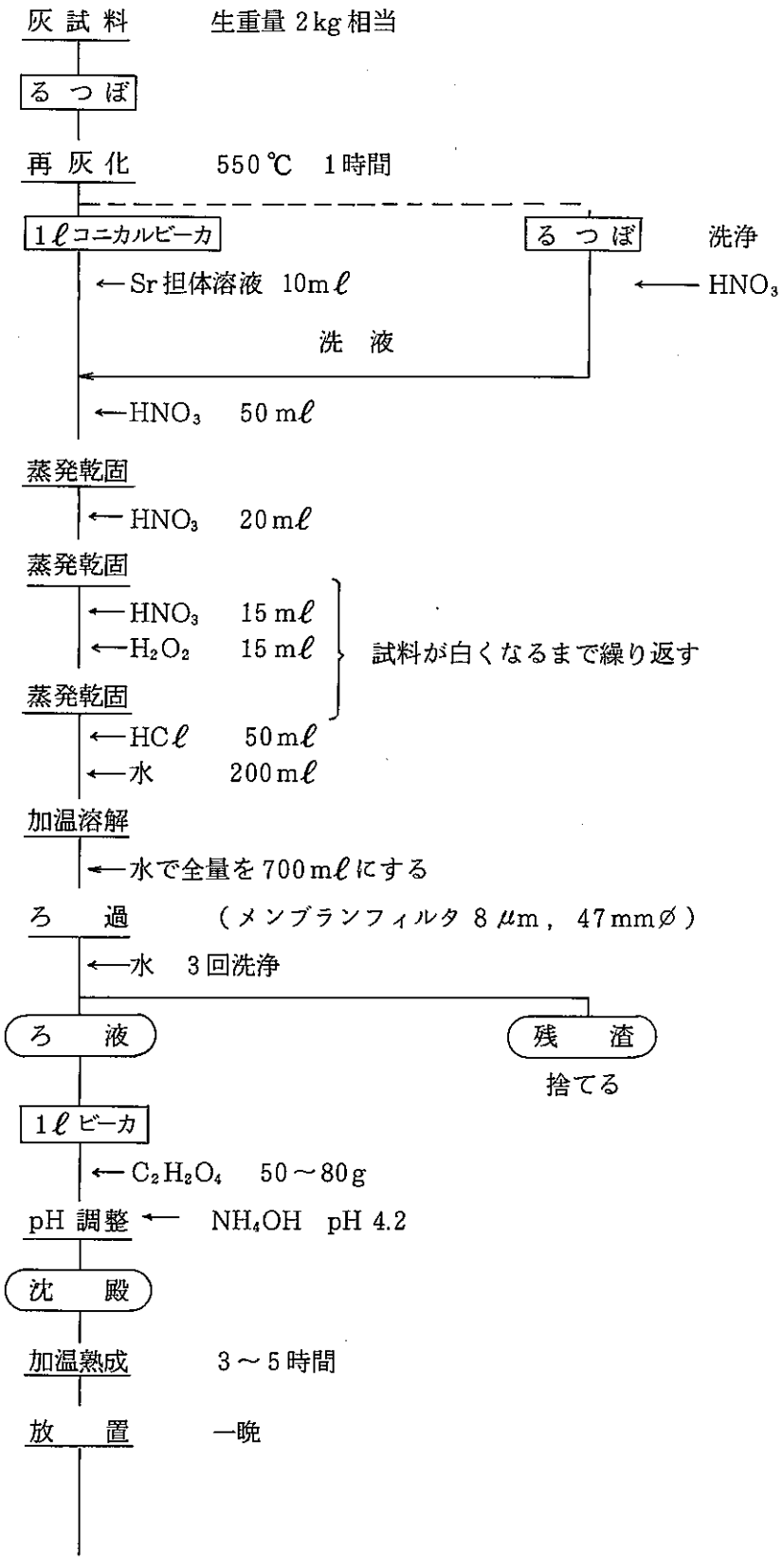
放射性ストロンチウム分析法　科学技術庁　1983年

^{89}Sr の分析は次の文献に従うものとする。

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

E－Sr－02－01～02

8. 工程図


灰試料　生重量 2kg 相当
るつぼ
再灰化　550℃　1時間
1ℓコニカルビーカ
るつぼ
洗浄
←Sr担体溶液 10mℓ
←HNO₃
洗液
←HNO₃ 50mℓ
蒸発乾固
←HNO₃ 20mℓ
蒸発乾固
←HNO₃ 15mℓ
←H₂O₂ 15mℓ
試料が白くなるまで繰り返す
蒸発乾固
←HCℓ 50mℓ
←水 200mℓ
加温溶解
←水で全量を700mℓにする
ろ過　(メンブランフィルタ 8μm, 47mmφ)
←水 3回洗浄
ろ液
残渣
捨てる
1ℓビーカ
←C₂H₂O₄ 50〜80g
pH調整 ← NH₄OH pH 4.2
沈殿
加温熟成　3〜5時間
放置　一晩

ろ　過　（メンブランフィルタ 8 μm，47 mmØ）

← 0.1％ $(NH_4)_2C_2O_4$　3回洗浄

沈　殿　　ろ　液 → 捨てる

るつぼ

灰　化　600℃　3時間

500 mℓ コニカルビーカ　　るつぼ　洗浄

← 水　少量

← HNO_3 少量ずつ滴下溶解

← HNO_3 10 mℓ

加温溶解　　加温溶解

洗　液

洗　液　← 水

← Fe担体溶液 2 mℓ

← 水で全量を 200 mℓ にする

煮　沸

液性調整 ← NH_4OH

沈　殿

加温熟成　約10分間

ろ　過　（5A，11cmØ）

← 温 NH_4OH（1+100）　3回洗浄

ろ　液　　沈　殿 → 捨てる

300 mℓ ビーカ

濃　縮　200 mℓ まで

← Ba担体溶液　2 mℓ

← 6 M CH_3COONH_4　2 mℓ

放　冷

pH調整 ← NH_4OH，6 M CH_3COOH　pH 5.0

加　温　約60℃

← 1.5 M K_2CrO_4 1 mℓ

撹　拌　ガラス棒

沈　殿

加温熟成　3 ～ 5 時間

ろ　過　(メンブランフィルタ 0.45 μm, 47 mmφ)

← 0.6 % $CH_3COOHNH_4$　3 回洗浄

ろ　液　　**沈　殿**　捨てる

1 ℓ ビーカ

← 水で全量を 700 mℓ にする
← NaOH 7 g
← $(NH_4)_2CO_3$ 40 g

撹　拌　ガラス棒

沈　殿

加温熟成　3 ～ 5 時間

ろ　過　(ガラスフィルタ　25 G−4)

← 1 % $(NH_4)_2CO_3$　3 回洗浄

沈　殿　　**ろ　液**　捨てる

← HNO_3 時計皿をする

溶　解

グラスフィルタ　洗浄
← 水　3 回洗浄

洗　液

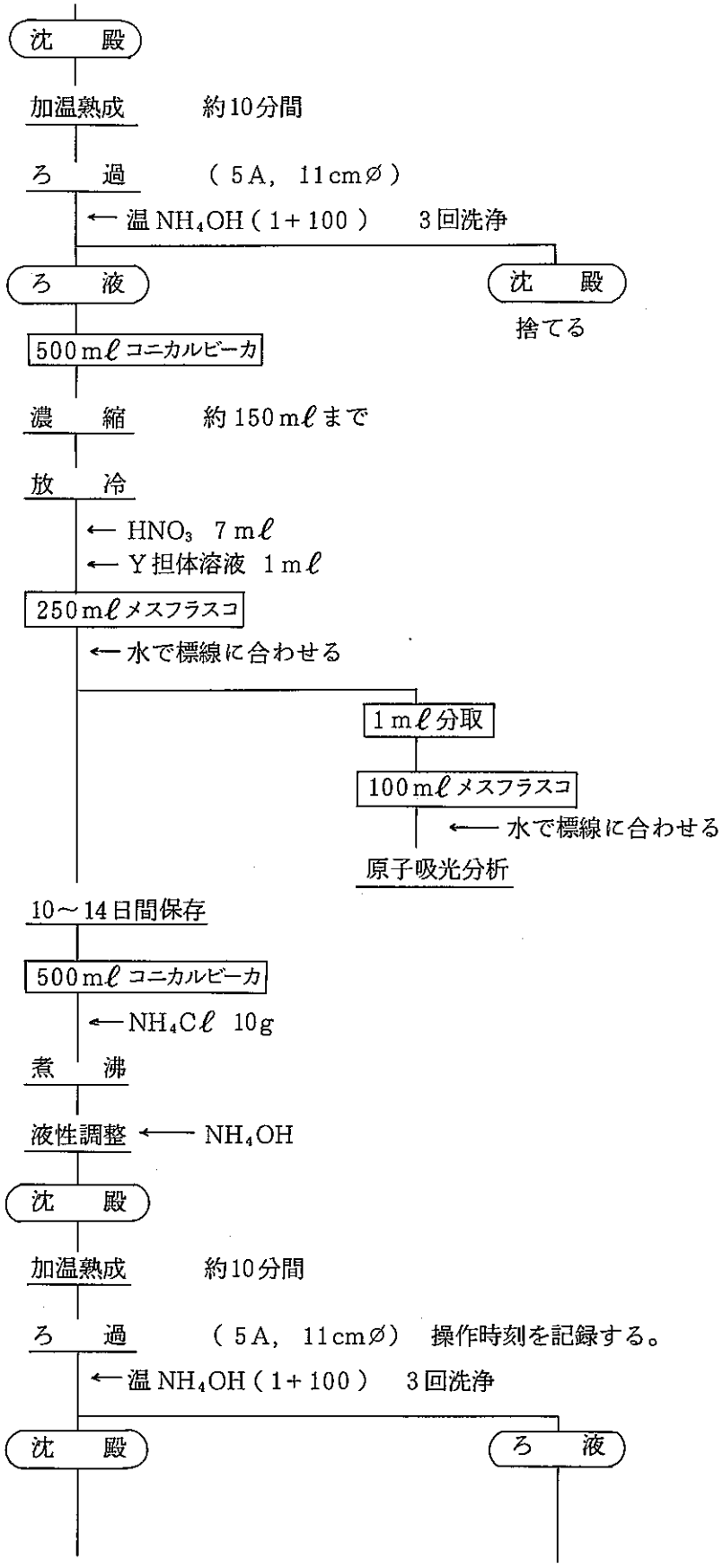
500 mℓ コニカルビーカ

濃　縮　200 mℓ まで

← H_2O_2 1 ～ 2 滴
← La 担体溶液 0.5 mℓ
← Y 〃 0.5 mℓ
← Fe 〃 2 mℓ

煮　沸

液性調整 ← NH_4OH


沈　殿
加温熟成　約10分間
ろ　過　(5A, 11cmφ)
← 温 NH_4OH (1+100)　3回洗浄
ろ　液
沈　殿
捨てる
500mℓ コニカルビーカ
濃　縮　約150mℓまで
放　冷
← HNO_3 7mℓ
← Y担体溶液 1mℓ
250mℓ メスフラスコ
← 水で標線に合わせる
1mℓ 分取
100mℓ メスフラスコ
← 水で標線に合わせる
原子吸光分析
10〜14日間保存
500mℓ コニカルビーカ
← NH_4Cl 10g
煮　沸
液性調整 ← NH_4OH
沈　殿
加温熟成　約10分間
ろ　過　(5A, 11cmφ)　操作時刻を記録する。
← 温 NH_4OH (1+100)　3回洗浄
沈　殿
ろ　液

←温 HCℓ(1+1) 15 mℓで溶解
←温水 洗浄

溶 解

500mℓコニカルビーカ

←水 200mℓ
←$NH_4Cℓ$ 10g

煮 沸

液性調整 ← NH_4OH

沈 殿

加温熟成 約10分間

ろ 過 (5A, 11cmφ)

←温 NH_4OH(1+100) 3回洗浄

沈 殿

←温 HCℓ(1+1) 15 mℓで溶解
←温水 3回洗浄

溶 解

500mℓコニカルビーカ

100mℓビーカ

←$H_2C_2O_4$ 2g

pH 調整 ← NH_4OH pH 1.5

沈 殿

加温熟成 約1時間

ろ 過 (既知重量メンブランフィルタ 0.45 μm, 24mmφ)

←水 1回洗浄

沈 殿

乾 燥

秤 量

放射能測定

濃 縮

←HNO_3 5mℓ

放 冷

250mℓメスフラスコ

保 存 再測定用

ろ 液 捨てる

ろ 液 捨てる

海産生物灰中の^{95}Zr－^{95}Nb分析法

1. 要　旨

本法は海産生物灰をZr，Nb担体とともに灰化し，硝酸および過酸化水素水で分解後TBP－キシレン混合溶液を用いた溶媒抽出法で他元素から単離し陰イオン交換により^{95}Zrと^{95}Nbを分離した後，マンデル酸ジルコニウムおよびタンニン酸ニオブ沈殿とし，900℃で灰化してZrO_2およびNb_2O_5としてその放射能を低バックグラウンド放射能測定装置で測定する方法である。

2. 適用範囲

本法は海産物中の^{95}Zrおよび^{95}Nbの分析に適用する。B．G 1cpm，計数時間100分，計数効率20％，分析回収率60％の場合，B．G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は2 pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試　薬

1) Zr担体溶液（20mg／mℓ）

7.066gの$ZrOCℓ_2 \cdot 8H_2O$を正確に秤量し，塩酸（1＋15）50mℓに溶解し水で正しく100mℓにする。この溶液1mℓはZrO_2として27.016mgに相当する。

2) Nb担体溶液（10mg／mℓ）

2.624gの$K_8Nb_6O_{19} \cdot 16H_2O$（ニオブ酸カリウム）を20mℓの水に溶解する。ほとんど煮沸するまで加熱し，加熱と撹拌を続けながら静かに硝酸1.5mℓを加えて，遠心分離管に移し遠心分離し，上澄みを捨て熱硝酸アンモニウム溶液（5％）50mℓで3回洗浄する。洗液は捨て20mℓの飽和シュウ酸溶液を加えて撹拌しながら加熱し清澄な溶液を得る。これを温水で100mℓに希釈し，放冷後ろ過しポリエチレン瓶中に受ける。この溶液1mℓは約10mgのNbを含む。正確な含有量はこの溶液1mℓを重量既知の白金ルツボにとり乾固後，900℃で1時間加熱してNb_2O_5の形で重さをはかる。

3) TBP－キシレン（8V／V％）混合液：TBP 80mℓにキシレンを加えて1ℓにし混合する。

4) 亜硫酸ナトリウム溶液 Na_2SO_3（20％）：Na_2SO_3 20gを80gに溶かす。

5) 亜硫酸水　H_2SO_3（6％）

6) 硝酸　HNO_3

7) 塩酸　HCℓ：塩酸，塩酸（1＋1），塩酸（1＋11），塩酸（1＋15），塩酸（1＋30）

8) フッ化水素酸 HF：46％，（1＋3）

9) 硫酸　H_2SO_4：硫酸，硫酸（1＋1）

10) アンモニア水　NH_4OH

11) タンニン酸　$C_{14}H_{10}O_9 \cdot nH_2O$

12) マンデル酸溶液　$C_6H_5CHOHCOOH$

マンデル酸16gに水100mℓを加え加温溶解する。使用のつど調製する。

13) 硝酸アンモニウム溶液　NH_4NO_3 ： 5%

14) 飽和シュウ酸溶液　$H_2C_2O_4$ ： 飽和

15) エチルアルコール　C_2H_5OH

16) 水酸化ナトリウム溶液　NaOH (120g／ℓ)

17) 塩酸－フッ化水素酸混液

イ) 0.01 MHF－9 MHCℓ：塩酸769 mℓにフッ化水素酸0.38 mℓを加えて水で1 ℓにする。

ロ) 0.1 MHF－9 MHCℓ：塩酸769 mℓにフッ化水素酸3.8 mℓを加え水で1 ℓにする。

18) 過酸化水素水　H_2O_2 (30%)

19) 陰イオン交換樹脂

Dowex 1×2 (100～200 mesh)を次のようにコンデショニングする。

① 陰イオン交換樹脂500mℓを1ℓのビーカに移し,エチルアルコールを加えて1昼夜スターラで撹拌し放置後上澄みを捨てる。

② 水を加えて約5分間撹拌し，放置後上澄みを捨てる。この操作を3回程度くり返す。

③ 水酸化ナトリウム溶液 (120g／ℓ) 200 mℓを加えて30分間撹拌後水を加えて1ℓとし10分間撹拌する。放置後上澄みを捨てる。

④ 塩酸 (1＋1)を加え1ℓとして30分間撹拌して上澄みは捨てる。水で十分洗浄して水中に保存する。

⑤ 使用時には樹脂10mℓをカラムにつめ水10CV，0.01Mフッ化水素酸－9M塩酸混液 (0.01 MHF－9 MHCℓ) 3CVを流す。

1) 低バックグラウンド放射能測定装置

2) 遠心分離機

3) 電気炉 (1000℃用)

4) イオン交換カラム

4. 安　全

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

TBP－キシレン

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

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 試料15gをアルミナ製るつぼにはかりとる。	1) るつぼはあらかじめ十分乾燥しておく。
2) Zr担体およびNb担体溶液各1mℓを加える。	2) 担体溶液は，るつぼの中央に加え周壁に付着しないようにする。
3) 十分乾燥したのち電気炉に入れ700℃で1時間焼く。 有機物が残っている場合は時間を延長し十分に灰化する。	
4) 放冷後灰を500mℓビーカに移しるつぼは硝酸でよく洗う。るつぼに付着した試料は硝酸を加え加温して溶解後ビーカに移す。	
5) 硝酸30mℓと過酸化水素水10mℓを加え蒸発乾固する。	5) 塩類が多くて突沸しやすいので特に注意して乾固前は低温部に移す。
6) 硝酸10mℓと水約200mℓを加えて煮沸し可溶性塩を十分に溶解する。	
7) 20%亜硫酸ナトリウム溶液50～100mℓを加え80℃で約1時間加温し沈殿を熟成する。	7) カルシウム等が多い試料は亜硫酸ナトリウム溶液を過剰に加える。
8) 遠心沈殿管に移し入れ，3000rpm で約5分間遠心分離を行う。	
9) 上澄液は捨て，6%亜硫酸水を沈殿管の中に加えガラス棒でかきまぜ可溶性の沈殿物をよく溶解する。	9) 魚貝類の場合沈殿物が多い。
10) 300mℓビーカに移し沈殿物の多いものについては更に亜硫酸水を50mℓ加えかきまぜて溶解する。	
11) 約80℃で3～4時間加温浸出して，メンブランフィルタ（0.45μm，47mmφ）でろ過洗浄する。ろ液は捨てる。	
12) 沈殿は200mℓビーカに水を用いて洗い移し塩酸30mℓを加え加温溶解する。	
13) メンブランフィルタ（0.45μm，47mmφ）を用いてろ過し，200mℓビーカに受ける。沈殿は磁製るつぼに移し乾燥後電気炉に入れ700℃で2時間灰化する。	13) Zr，Nb の大部分はこの沈殿中に含まれている。

操　　作	備　　考
14) ろ液は約10mℓ位まで濃縮し塩酸30mℓ を加え加温後 300mℓ分液ロートに移し入れ 更に塩酸を加えて液量を約 100mℓとする。	14) 酸濃度を10M以上にするため洗液はすべて塩酸を使用する。
15) TBP−キシレン(8V/V%)溶液 15mℓを加え5分間振とう後静置しZrとNbを抽出する。水相は別の分液ロートに移し入れ再びTBPキシレン溶液15mℓを加え抽出操作をくりかえす。	15) 鉄分等特に多い場合は抽出溶液を多く加える。
16) 有機相は合併し塩酸30mℓで洗浄する(Ⓐ)。洗液は捨てる。塩酸(1+11)を15mℓ加え3分間振とうしZrおよびNbを逆抽出する。水相は遠心沈殿管に移す。この逆抽出操作をくり返し有機相は捨てる。	
17) 13) で保存した灰化物を200mℓ テフロンビーカに移し入れ，硫酸(1+1)10mℓ，塩酸10mℓ,フッ化水素酸(1+3)10mℓ を加え加熱分解し硫酸の白煙を発生させる。	17) 残渣の多いものについてはフッ化水素酸を更に10mℓ加える。
18) 放冷後塩酸 30mℓを加え少し加温して300mℓ分液ロートに移す。塩酸でテフロンビーカを洗浄し分液ロートに移して全量を100mℓにする。	18) 酸濃度10M以上とする。
19) 操作15)〜16)に準じて抽出操作を行い(Ⓑ)，逆抽出後の水相は 16) の水相と合併しアンモニア水を加えて沈殿を生成させ加温熟成後遠心分離して上澄液は捨てる。	19) pH 9
20) 沈殿を 0.01Mフッ化水素酸−9M塩酸混合液30mℓで溶解する。	
21) あらかじめ調整してある陰イオン交換カラムに流す。遠心沈殿管を 0.01Mフッ化水素酸−9M塩酸1CVで洗浄し陰イオン交換カラムに流す。この操作を3回くり返す。陰イオン交換カラムを 0.01Mフッ化水素酸−9M塩酸1CVで2回洗浄する。流出液は 200mℓテフロンビーカに受ける。	21) Zr 成分が溶離する。^{95}Zr の分析は ^{95}Nb が生成する前に迅速に行なう。
22) 0.1Mフッ化水素酸−9M塩酸混合液 9CVを流し溶離液は別の 200mℓテフロンビーカに受ける。以下操作 33) に続く。	22) Nb 成分が溶離する。
23) 操作 21) の溶液を，20mℓに加温濃縮する。	
24) 遠心沈殿管に移し，テフロンビーカは水で洗い，洗液も加える。アンモニア水を加えて，沈殿を生	24) pH 9

操　　作	備　　考
成し，加温熟成する。	
25) 遠心分離後，上澄液は捨てる。塩酸 2.5mℓを加え沈殿を加温溶解する。	
26) 50mℓビーカに移し，遠心沈殿管は水で洗い，洗液はビーカに合わせて全量を 20mℓにする。	
27) マンデル酸溶液（16g／100mℓ）5mℓを加え加温熟成する。	
28) 沈殿をろ紙（5C，12.5cmφ）でろ過する。水で沈殿をよく洗う。ろ液・洗液は捨てる。	
29) 沈殿をろ紙ごと白金るつぼに移し電気炉に入れ 900℃で1時間灰化する。	
30) 放冷後，白金るつぼに水を2滴加え，ゴム付ガラス棒でかきまぜ沈殿を分散させる。	
31) 水 5mℓを加えさらにかきまぜてからメンブランフィルタ（3μm，24mmφ）でろ過する。沈殿をろ紙ごと放射能測定皿に入れ，デシケータ中で乾燥する。ろ液・洗液は捨てる。	31) あらかじめステンレス製試料皿とメンブランフィルタの重量を測定しておく。
32) 重量測定後，放射能を測定し，6.計算に従って ^{95}Zr の量を求める。	32) 沈殿の重さから回収率を補正する。
33) 操作22)の溶液に硫酸 1mℓを加え硫酸の白煙が生ずるまで加熱濃縮する。	
34) 過酸化水素水2滴，塩酸15mℓを加えて，加温する。	34) 黄色が消えるまで。
35) 300mℓビーカに移し，テフロンビーカは水で数回洗浄し，ビーカに合わせる。水で全量を250mℓにする。	
36) 20%亜硫酸ナトリウム溶液50mℓとタンニン酸1gを加え30分間煮沸し，ろ紙粉末0.2gを加えかきまぜる。	36) ろ紙粉末は重さを測って加える。
37) ろ紙（5C，12.5cmφ）でろ過し，沈殿を塩酸（1＋30）で充分に洗う。洗液は捨てる。	37) 塩酸（1＋30）はあらかじめ80～90℃に加温したものを使用する。
38) 沈殿をろ紙ごと白金るつぼに移し入れ電気炉で 900℃1時間灰化する。	
39) 放冷後白金るつぼに水2滴を加えてゴム付ガラス棒でかきまぜ，沈殿を分散させる。	
40) 水 5mℓを加えさらにかきまぜてからメンブラン	40) あらかじめステンレス試料皿とメン

操　　作	備　　考
フィルタ（3μm, 24mmφ）でろ過する。沈殿をろ紙ごと放射能測定皿に入れ，デシケータ中で乾燥する。	ブランフィルタを乾燥し重量測定しておく。
41）重量測定後，放射能を測定し，6.計算に従って ^{95}Nbの量を求める。	41）沈殿の重さから回収率を補正する。

6. 計　算

^{95}Zrおよび^{95}Nbのβ線は共に低エネルギーのため自己吸収が大きいのであらかじめ効率補正曲線をとり補正する必要がある。図1に^{95}Zr効率補正曲線を示す。回収率を重量によって求めるため，ろ紙粉末等は正確に重さを測って加える。また，ZrとNbを分離して測定するので採取日，イオン交換日等を記録しておく。^{95}Zrは採取日から測定日までの減衰補正を行なう。^{95}Nbについてはイオン交換日から測定日までの減衰補正を行ない，ついで採取日からイオン交換日までの補正は^{95}Zr，^{95}Nbの放射平衡の式より逆算して求める。

^{95}Zrおよび^{95}Nbの計算式

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

ここで

A ： ^{95}Zr又は^{95}Nbの量（pCi／kg・灰）

N_s： 試料計数値

N_b： バックグラウンド計数値

t_s： 試料計測時間（分）（図1.参照）

t_b： バックグラウンド計測時間（分）

E ： 計数効率（%）

R ： 回収率（%）

D ： 減衰補正（^{95}Zrについては採取日から測定日までの補正をする。^{95}NbについてはZrと分離した日から測定日までの補正をする。半減期は^{95}Zr 65.5日，^{95}Nb 35日）。

W ： 供試量（kg・灰）

A ： 灰分率（%）

^{95}Zr−^{95}Nbの放射平衡式

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

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

ゆえに

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

ここで

N_{20} ： 試料採取時における^{95}Nbのpci

N_{10} ： 試料採取時における^{95}Zrのpci

N_2 ： Zrと分離した時点における^{95}Nbのpci

T_1 ： ^{95}Zrの半減期（65.5日）

T_2 ： ^{95}Nbの半減期（35日）

t ： 試料採取日からイオン交換までの日数

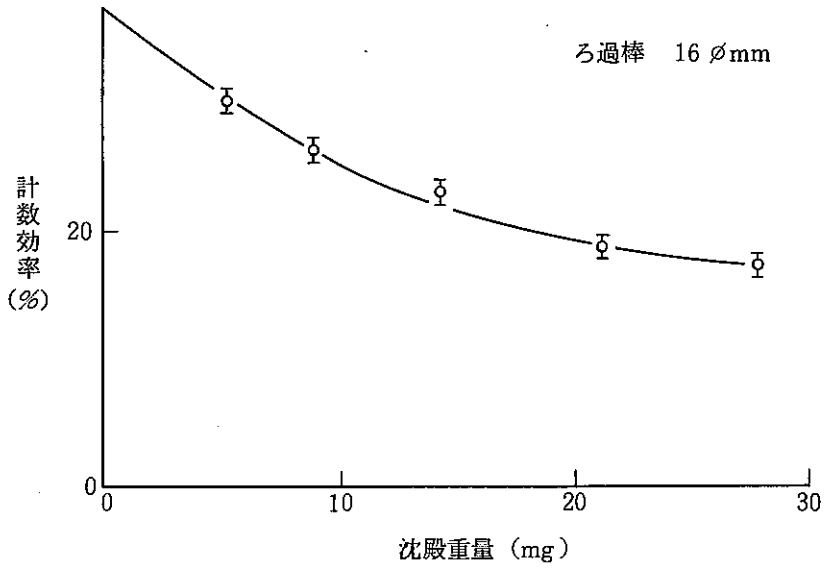


図1 ^{95}Zrの効率補正曲線

7. 文 献

(1) UKAEA PG Report − 312 Direct Gamma Spectrometry.

(2) 山県登, 環境放射能測定法, P 150 (1969) 共立全書171

(3) USAEC NYO − 4700 (HASL) E −Zr − 01

(4) B.L. Hampson ; Analyst, Vol. 88 P. 529 (1963)

(5) MG. Lai H. A. Goya ; A Compendium of Radiochemical Procedures of the Determination of Selected Fission Products in Sea Water USNPL − TR − 912. P. 24 (1965)

(6) N. Ikeda, K. Kimura ; A Rapid Method for the Radiochemical Determination of ^{95}Zr − ^{95}Nb in Sea Water, Radioisotopes Vol.18 P 22 (1969)

(7) 日本分析化学会編, 分析化学便覧, P. 305 (1961) 丸善

(8) 原安協報告 − 16 P 102 (1968)

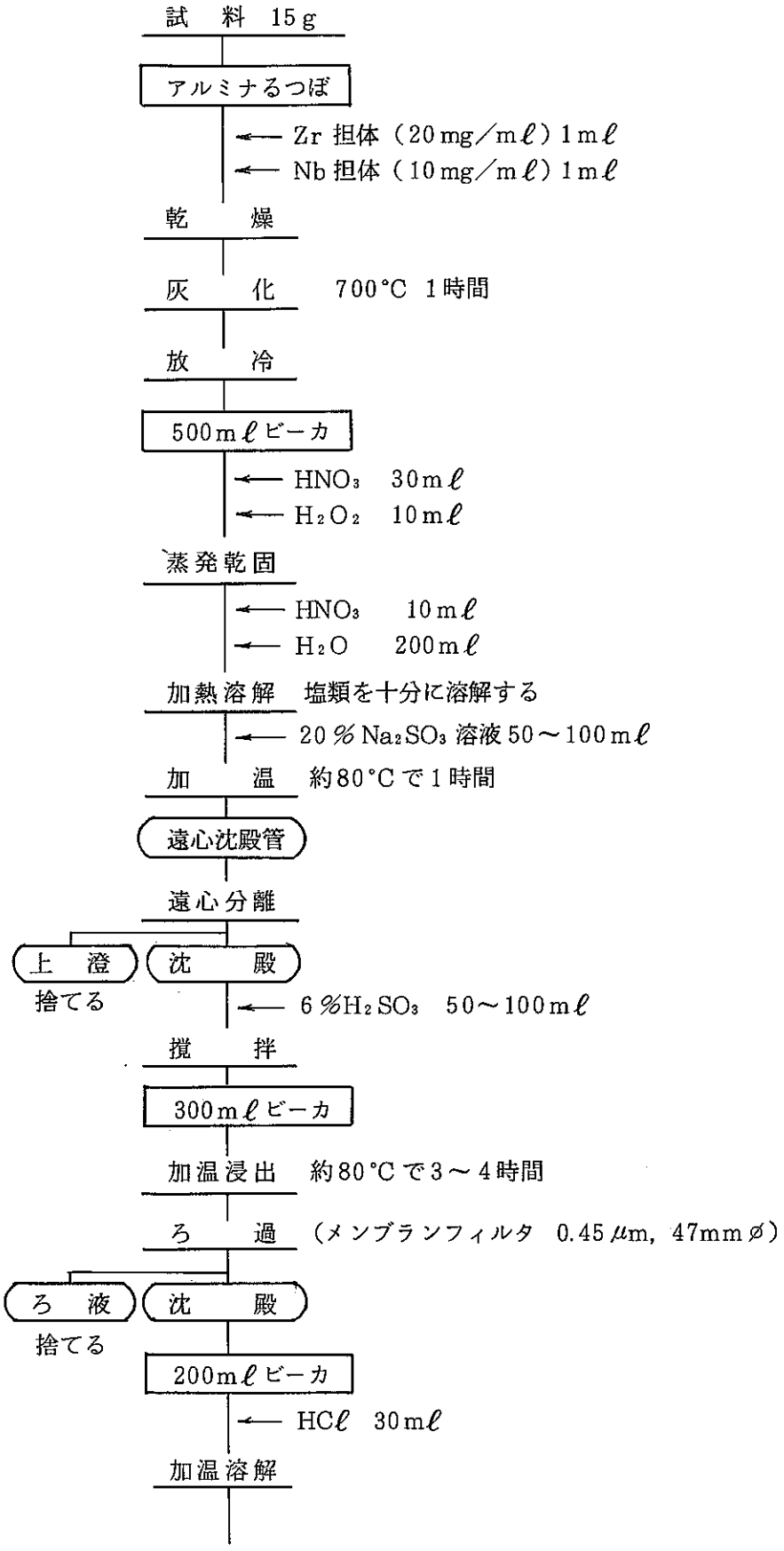
(9) G.H. Morrison, H. Freiser (田中元治・金森悟訳) 溶媒抽出分析法 P. 116 (1958) 丸善

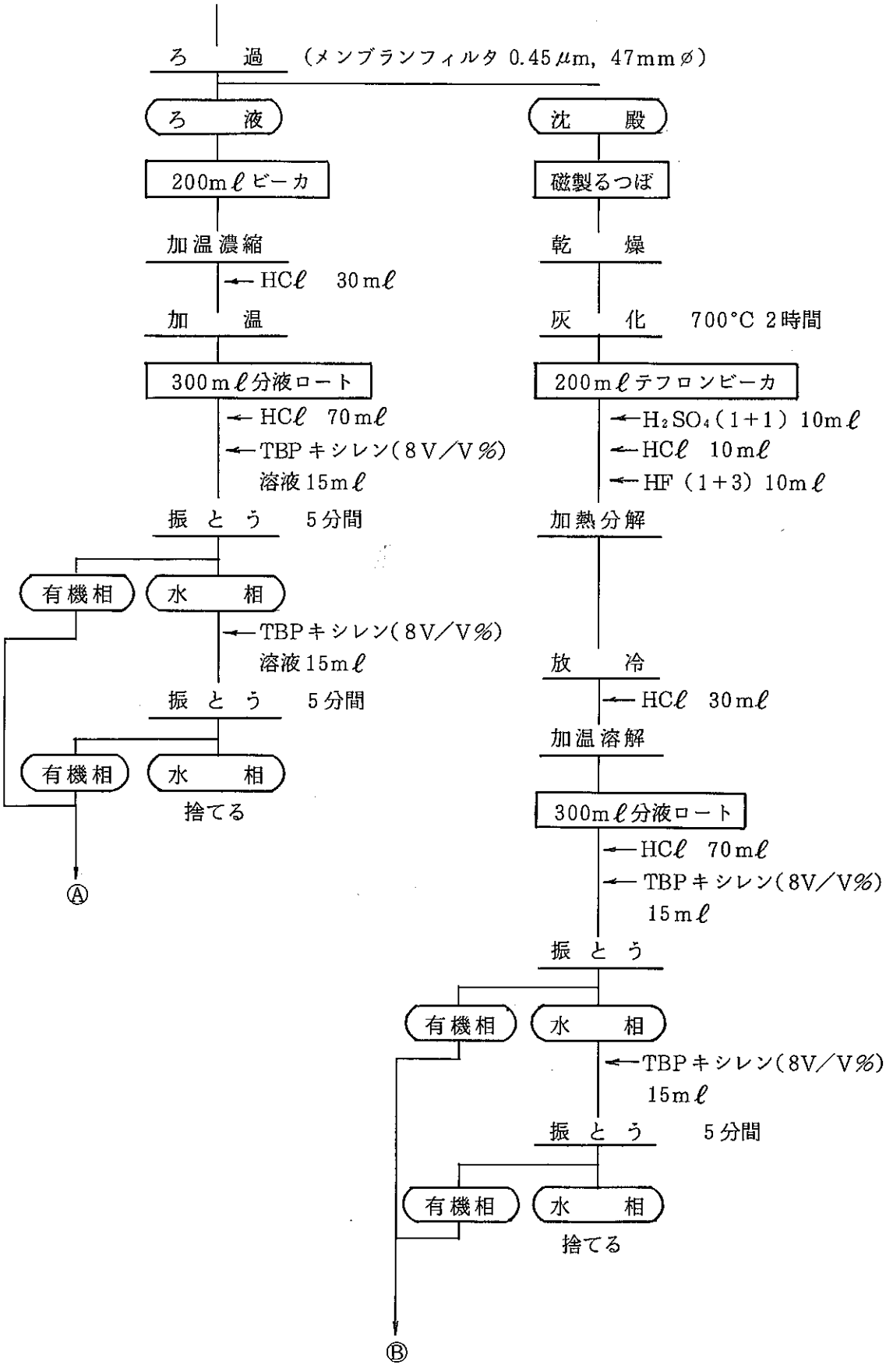
(10) 原安協報告 − 22 P. 83 (1969)

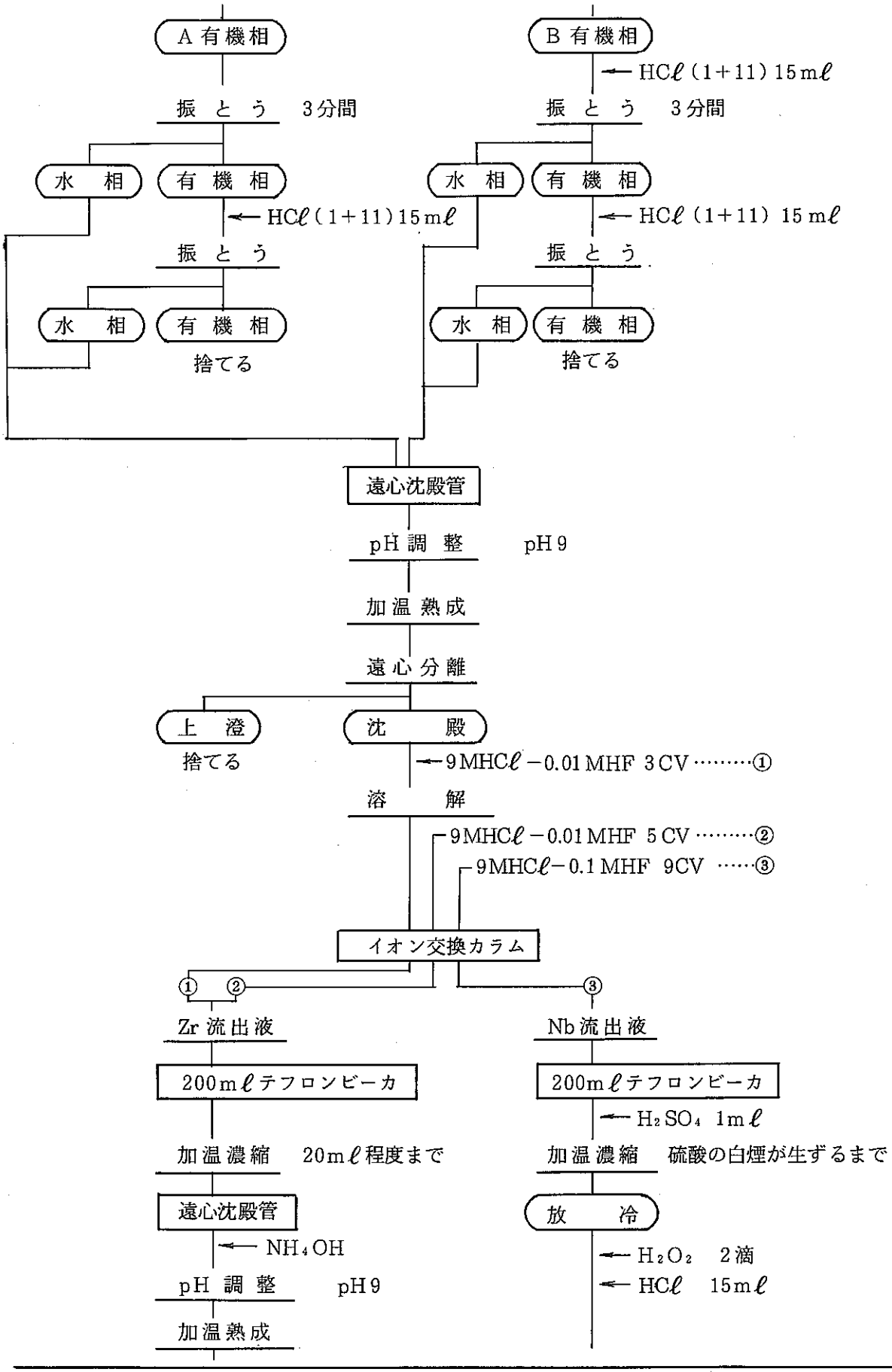
(11) F Hagiya, K. Kimura and T. Ishimori ; JAERI − 1178. P. 15

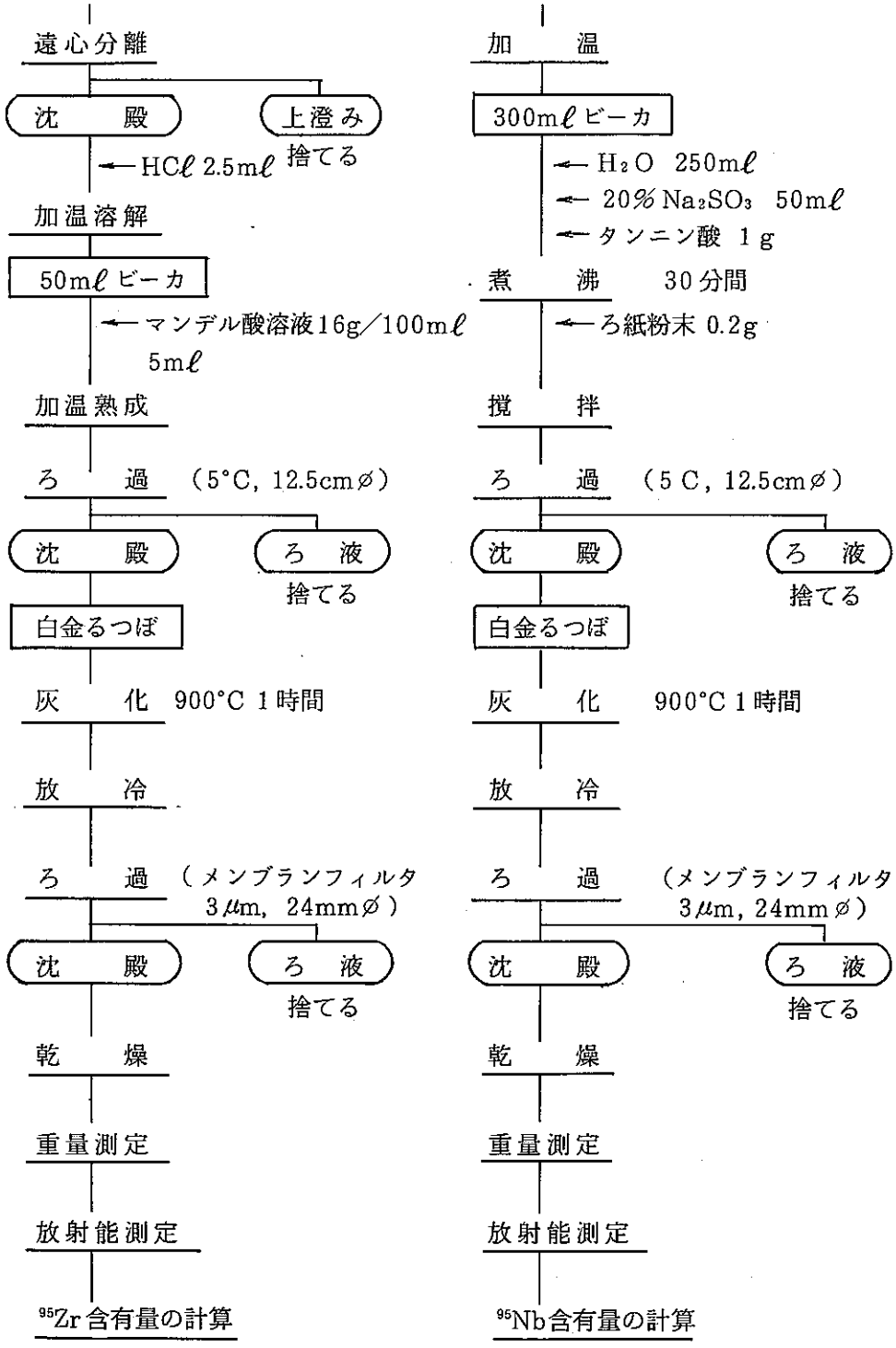
(12) 河野信昭, 動燃技術メモ N 843 − 73 − 06 (1973.5)

8. 工程図


試　料　15g
アルミナるつぼ
← Zr 担体（20mg／mℓ）1mℓ
← Nb 担体（10mg／mℓ）1mℓ
乾　燥
灰　化　700°C 1時間
放　冷
500mℓビーカ
← HNO₃ 30mℓ
← H₂O₂ 10mℓ
蒸発乾固
← HNO₃ 10mℓ
← H₂O 200mℓ
加熱溶解　塩類を十分に溶解する
← 20％Na₂SO₃ 溶液 50～100mℓ
加　温　約80°Cで1時間
遠心沈殿管
遠心分離
上　澄
捨てる
沈　殿
← 6％H₂SO₃ 50～100mℓ
撹　拌
300mℓビーカ
加温浸出　約80°Cで3～4時間
ろ　過　（メンブランフィルタ 0.45μm, 47mmφ）
ろ　液
捨てる
沈　殿
200mℓビーカ
← HCℓ 30mℓ
加温溶解


ろ　過　(メンブランフィルタ 0.45μm, 47mmφ)
ろ　液
沈　殿
200mℓビーカ
磁製るつぼ
加温濃縮
←HCℓ　30mℓ
乾　燥
加　温
灰　化　700°C 2時間
300mℓ分液ロート
200mℓテフロンビーカ
←HCℓ　70mℓ
←TBPキシレン(8V/V%)
溶液15mℓ
←H₂SO₄(1+1) 10mℓ
←HCℓ　10mℓ
←HF (1+3) 10mℓ
振とう　5分間
加熱分解
有機相
水　相
←TBPキシレン(8V/V%)
溶液15mℓ
放　冷
振とう　5分間
←HCℓ　30mℓ
加温溶解
有機相
水　相
捨てる
300mℓ分液ロート
←HCℓ　70mℓ
←TBPキシレン(8V/V%)
15mℓ
Ⓐ
振とう
有機相
水　相
←TBPキシレン(8V/V%)
15mℓ
振とう　5分間
有機相
水　相
捨てる
Ⓑ


A 有機相
B 有機相
HCℓ (1+11) 15mℓ
振 と う 3分間
振 と う 3分間
水 相
有 機 相
水 相
有 機 相
HCℓ (1+11) 15mℓ
HCℓ (1+11) 15mℓ
振 と う
振 と う
水 相
有 機 相
水 相
有 機 相
捨てる
捨てる
遠心沈殿管
pH 調 整 pH 9
加温熟成
遠心分離
上 澄
沈 殿
捨てる
9MHCℓ −0.01MHF 3CV ……①
溶 解
9MHCℓ −0.01MHF 5CV ……②
9MHCℓ−0.1MHF 9CV ……③
イオン交換カラム
① ②
③
Zr 流出液
Nb 流出液
200mℓテフロンビーカ
200mℓテフロンビーカ
H₂SO₄ 1mℓ
加温濃縮 20mℓ程度まで
加温濃縮 硫酸の白煙が生ずるまで
遠心沈殿管
放 冷
NH₄OH
H₂O₂ 2滴
HCℓ 15mℓ
pH 調 整 pH 9
加温熟成


遠心分離
沈　殿
上澄み
捨てる
← HCℓ 2.5mℓ
加温溶解
50mℓ ビーカ
← マンデル酸溶液16g／100mℓ
5mℓ
加温熟成
ろ　過　(5°C, 12.5cmφ)
沈　殿
ろ　液
捨てる
白金るつぼ
灰　化　900°C 1時間
放　冷
ろ　過　(メンブランフィルタ
3μm, 24mmφ)
沈　殿
ろ　液
捨てる
乾　燥
重量測定
放射能測定
95Zr含有量の計算
加　温
300mℓ ビーカ
← H2O 250mℓ
← 20% Na2SO3 50mℓ
← タンニン酸 1g
煮　沸　30分間
← ろ紙粉末 0.2g
撹　拌
ろ　過　(5 C, 12.5cmφ)
沈　殿
ろ　液
捨てる
白金るつぼ
灰　化　900°C 1時間
放　冷
ろ　過　(メンブランフィルタ
3μm, 24mmφ)
沈　殿
ろ　液
捨てる
乾　燥
重量測定
放射能測定
95Nb含有量の計算

海産生物灰中の ^{95}Zr −^{95}Nb分析法

本法は「Ge (Li) 検出器を用いたγ線スペクトロメトリ」(40・501・55・GELI・01(1986))に準ずるものとする。

海産生物灰中の放射性ルテニウムの分析法

1. 要 旨

灰試料を硝酸で湿式灰化したのち酸化蒸留を行い，ルテニウムを分離し，水酸化ナトリウム吸収液に捕集する。吸収液にアルコールを加えてルテニウムを沈殿させ，アルミニウム吸収板を用いて ^{103}Ru, ^{106}Ruのβ^-線を選別して計測し^{103}Ru, および^{106}Ruのそれぞれを定量する。

2. 適用範囲

本法は，海産生物灰の分析に適用する。B.G 0.4cpm, 計数時間100分，計数効率25%, 分析回収率60%の場合，B.G計数の3倍を検出限界とすると検出限界値は1pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試 薬

1) Ru担体溶液（約10mg Ru／mℓ）：塩化ルテニウム〔（$RuCl_3 \cdot nH_2O$）約45%Ru〕2gを1M塩酸で溶解し100mℓにする。
2) 水酸化ナトリウム溶液 NaOH ： 6M
3) 硝酸 HNO_3
4) 過マンガン酸カリウム $KMnO_4$
5) エチルアルコール C_2H_5OH
6) 過ヨウ素酸カリウム－水酸化カリウム溶液 ： 過ヨウ素酸カリウム KIO_4 25gと水酸化カリウム KOH 50gを水で溶解して500mℓにする。

装 置

1) 低バックグラウンド放射能測定装置
2) 比色計
3) スライダック ： 0～100V 5A
4) マントルヒータ ： 100V 300W
5) エアポンプ ： 流量200mℓ／min 程度
6) 流量計 ： 10～100mℓ／min
7) 蒸留装置 ： 300mℓ蒸留フラスコ，200℃温度計付 （図1）

4. 安 全

ルテニウムの酸化蒸留は必ずフード内で実施する。硝酸，水酸化ナトリウム溶液等の皮ふ，眼への飛散，または濃厚ガスの吸入のないよう注意する。皮ふ等に付着したときは水洗する。

過マンガン酸カリウムおよび過ヨウ素酸カリウムなど強い酸化剤の取り扱いおよび蒸留時の反応については特に注意する。

ドライアイスの取り扱いは手袋を付けて行い，ドライアイスーアルコール液の引火に十分注意する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 灰試料 20g を1ℓコニカルビーカに分取し，Ru担体溶液 1mℓ を正確に加える。	
2) 硝酸 250mℓ を少量ずつ加える。	2) 一度に加えると発泡してあふれることがあるので注意する。消泡剤（n−オクチルアルコール）を2〜3滴加えるとよい。
3) 砂浴上で充分煮沸し有機物を分解する。	3) 有機物が多い場合は，硝酸を追加する。
4) 残渣を含めて約 100mℓ まで加熱濃縮する。	4) 突沸する恐れがあるので注意する。ヒーティングスタラを用いると良い。
5) 溶液および残渣を蒸留フラスコに移しビーカは硝酸で洗浄して合わせる。 砂が多い場合はグラスフィルタでろ過する。ろ過は溶液が熱いうちに行う。	5) 全量を150mℓ 以内におさえる。
6) 溶液を蒸留フラスコに移しビーカは硝酸で洗浄して合わせる。 蒸留装置を図1のように組み立てる。	6) 全量は 150mℓ 以内にする。 図1参照
7) 6M水酸化ナトリウム溶液 30mℓ を遠心沈殿管（ガラス製 50mℓ）に取り，ドライアイスーアルコール浴で−5℃〜5℃に冷却して吸収液とする。	7) 吸収液を蒸留中常に−5℃〜5℃に保つようにドライアイスの小塊を加える。
8) 吸収液を冷却したのち，過マンガン酸カリウム 10g を蒸留フラスコに加える。	8) 有機物等が多い場合，過マンガン酸カリウムが反応して吹きこぼれることがあるので注意する。
9) 空気を 20〜30mℓ／min の流量で蒸留フラスコに送る。	
10) スライダックによりマントルヒータへの印加電圧を調節し，蒸留フラスコの液温を徐々に上げて約 120℃に保つ。	10) 吸収液の色具合から判断し，Ru の回収率が低いようであれば，蒸留フラスコを冷したのち，過マンガン酸カリ

操　　作	備　　考
	ウム5gを追加して蒸留を行う。
11) 約120℃で30分間蒸留したのち，電圧を0にしてさらに5分蒸留する。	
12) 蒸留後，ガス導出管を吸収液より引き上げ先端を水で洗浄する。	
13) 吸収液を50mℓメスフラスコに移し，遠心沈殿管を水で洗浄し洗液もメスフラスコに合わせ水で50mℓにする。	
14) この溶液から5mℓをホールピペットで正確に分取し別の50mℓメスフラスコに入れ，水10～20mℓを入れたのち過ヨウ素酸カリウム−水酸化カリウム溶液5mℓを加えて水で50mℓとし，比色用測定試料とする。	14) 回収率の測定に用いる。
15) Ru担体溶液1mℓを正確に50mℓメスフラスコに取り，水で50mℓに希釈したのち，これより5mℓをホールピペットで正確に分取し，別の50mℓメスフラスコに入れる。これに6M水酸化ナトリウム溶液3mℓおよび水10～20mℓを加えたのち，過ヨウ素酸カリウム−水酸化カリウム溶液5mℓを加えて水で50mℓとし，比色用基準試料とする。	15) Ru担体を希釈分取し発色させたものを，比色での基準（回収率100％）とする。
16) 比色計を用い水を対象とした波長400nmにおいて，14)15) で調製した試料の比色測定を行い，計算により試料の回収率を求める。	
17) 操作14)の残りの溶液（45mℓ）を100mℓビーカに移す。メスフラスコは水で洗浄し，洗液はビーカに合わせる。	
18) エチルアルコール3mℓを加えてルテニウムの沈殿を生成し，砂浴上で加温して沈殿を熟成するとともにエチルアルコールを揮発させ，一晩放置する。	18) アルコールが多量に残っているとメンブランフィルタを溶かす恐れがあるので注意する。
19) ルテニウムの沈殿をメンブランフィルタ（3μm，24mmφ）でろ過する。沈殿は水10mℓで3回洗浄する。	
20) 沈殿をろ紙ごと放射能測定皿（1インチ）に入れデシケータ内で乾燥する。	20) 乾燥はデシケータ内で1日以上行い完全に乾燥させる。

操　　作	備　　考
21) 沈殿にアルミニウム吸収板(2.5 mg/cm²)をのせ^{106}Ruのβ^-線をカットし，低バックグラウンド放射能測定装置で^{103}Ru，^{106}Rhのβ^-線を測定する(カウント数：S_2)。 さらに，アルミニウム吸収板(48 mg/cm²)を追加してのせ^{103}Ruのβ^-線をカットして，再度測定をする(カウント数：S_1)。 バックグラウンド測定用試料として，放射能測定皿にメンブランフィルタを入れたものを2つ用意し，これにアルミニウム吸収板2.5 mg/cm²および50.5 mg/cm²をのせ，それぞれを測定する(カウント数：B_2(2.5 mg/cm²)，B_1(50.5 mg/cm²))。 22) 6.計算に従って放射性ルテニウムの量を求める。	21) 核実験直後などは，アルミニウム吸収板(2.5 mg/cm²)をのせた測定を実施し^{103}Ruの定量を行う。 通常は，アルミニウム吸収板(50.5 mg/cm²)をのせ^{106}Ruのみの定量を行う。 計数効率は，あらかじめ^{103}Ru，^{106}Rhについて，アルミニウム吸収板の厚さ毎に求めておく。

6. 計　算

$$C_6 = \left(\frac{S_1}{t_1} - \frac{B_1}{t_{b1}}\right) \times \frac{100}{E_1} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{A}{100} \times \frac{1}{D_6} \times \frac{1}{0.9} \times \frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C_6 = \sqrt{\frac{S_1}{t_1^2} + \frac{B_1}{t_{b1}^2}} \times \frac{100}{E_1} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{A}{100} \times \frac{1}{D_6} \times \frac{1}{0.9} \times \frac{1}{2.22}$$

$$C_3 = \left[\left(\frac{S_2}{t_2} - \frac{B_2}{t_{b2}}\right) \times \frac{100}{E_2} - \left(\frac{S_1}{t_1} - \frac{B_1}{t_{b1}}\right) \times \frac{100 \times E_3}{E_1 \times E_2}\right] \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{A}{100} \times \frac{1}{D_3} \times \frac{1}{0.9} \times \frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C_3 = \sqrt{\left(\frac{S_2}{t_2^2} + \frac{B_2}{t_{b2}^2}\right) \times \left(\frac{100}{E_2}\right)^2 + \left(\frac{S_1}{t_1^2} + \frac{B_1}{t_{b1}^2}\right) \times \left(\frac{100 \times E_3}{E_1 \times E_2}\right)^2} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{A}{100} \times \frac{1}{D_3} \times \frac{1}{0.9} \times \frac{1}{2.22}$$

ここで，

C_6 ： ^{106}Ruの放射能濃度(pCi/kg・生)

σC_6 ： C_6の標準偏差(1σ)

C_3 ： ^{103}Ruの放射能濃度(pCi/kg・生)

σC_3 ： C_3の標準偏差(1σ)

S_1 ： 50.5 mg／cm² のアルミニウム吸収板をのせた時のカウント数

S_2 ： 2.5 mg／cm² のアルミニウム吸収板をのせた時のカウント数

B_1 ： 50.5 mg／cm² のアルミニウム吸収板をのせた時のバックグラウンドのカウント数

B_2 ： 2.5 mg／cm² のアルミニウム吸収板をのせた時のバックグラウンドのカウント数

t_1 ： S_1の計数時間（分）

t_2 ： S_2の計数時間（分）

t_{b1} ： B_1の計数時間（分）

t_{b2} ： B_2の計数時間（分）

E_1 ： 50.5 mg／cm² のアルミニウム吸収板をのせた時の^{106}Rhの計数効率（％）

E_2 ： 2.5 mg／cm² のアルミニウム吸収板をのせた時の^{103}Ruの計数効率（％）

E_3 ： 2.5 mg／cm² のアルミニウム吸収板をのせた時の^{106}Rhの計数効率（％）

（S. 60. 4. 1よりアルミニウム吸収板による外部吸収は，計数効率で補正する。）

R ： 回収率（％）

W ： 供試量（kg・灰）

A ： 灰分率（％）

D_6，D_3： 試料採取日から測定完了日までの期間における^{106}Ruおよび^{103}Ruの減衰補正

（T ½ ^{106}Ru：367日，^{103}Ru：30日）

7. 解説と文献

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

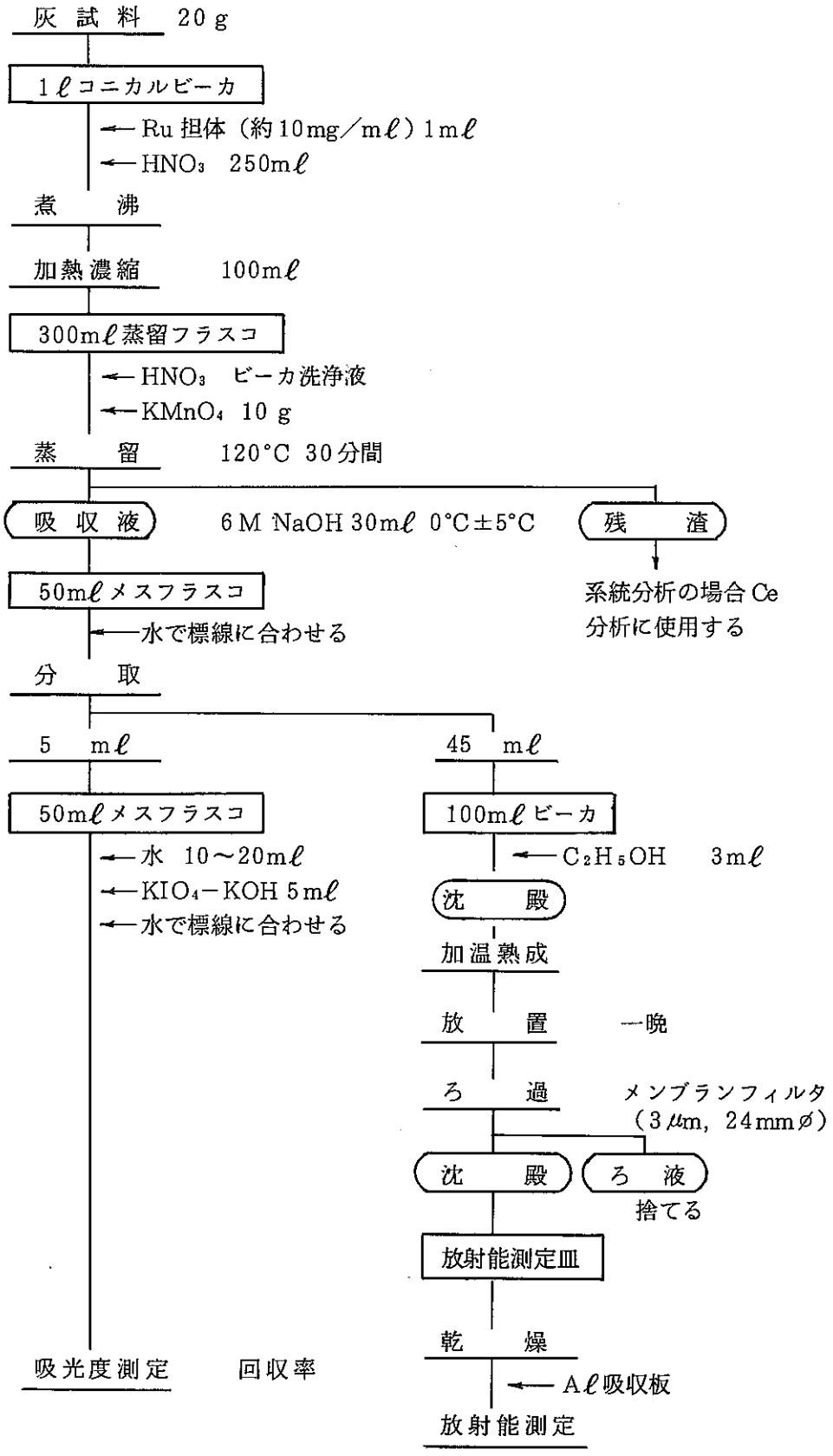
Aℓ吸収板等の外部吸収の補正法については文献9)を参照されたい。

文　献

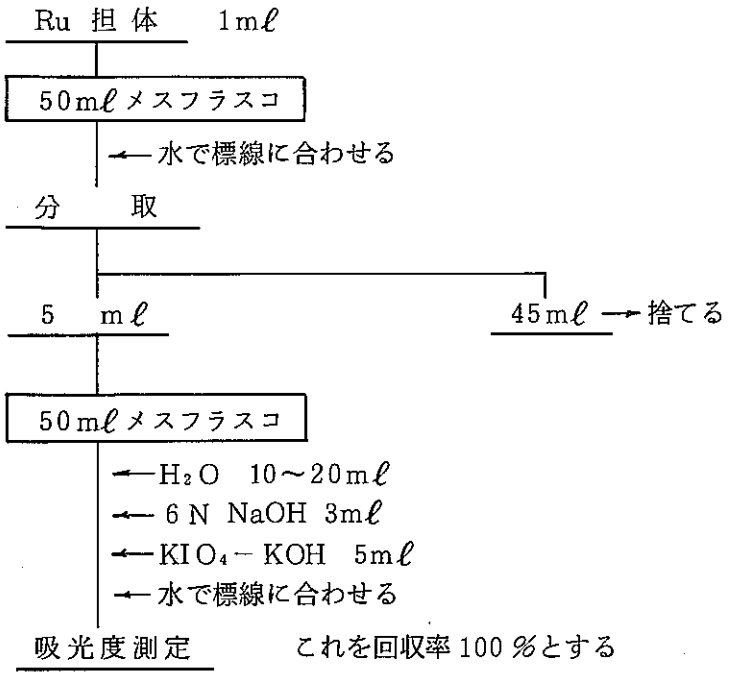
1) USAEC, NYO−4700（HASL）E−Ru−01−01〜04
2) NAS−NS−3029,（ORNL）
3) 神原富尚　分析化学5, 222〜224（1956） ibid 6, 278〜280（1957）
4) 小山睦夫　日化誌 82(9), 1182〜1186（1961）
5) 岩島，渡利　化学と工業 17 (7), 702（1964）（総説）
6) 岩島　他　Radioisotopes 16 (2), 55（1967）（総説）
7) G.A.Stoner Anal. chem 27(7), 1186〜1187（1955）
8) 西谷　他　海放特化学分析会分析法マニュアル（原安協）
"海砂中の放射性ルテニウムの分析法"
9) 三宅泰雄編　"放射化学ハンドブック"P 615（1966） 朝倉書店
10) 山県　登　環境放射能測定法（1969）共立出版

8. 工程図

1) 試料分析工程



2）比色基準試料調整工程



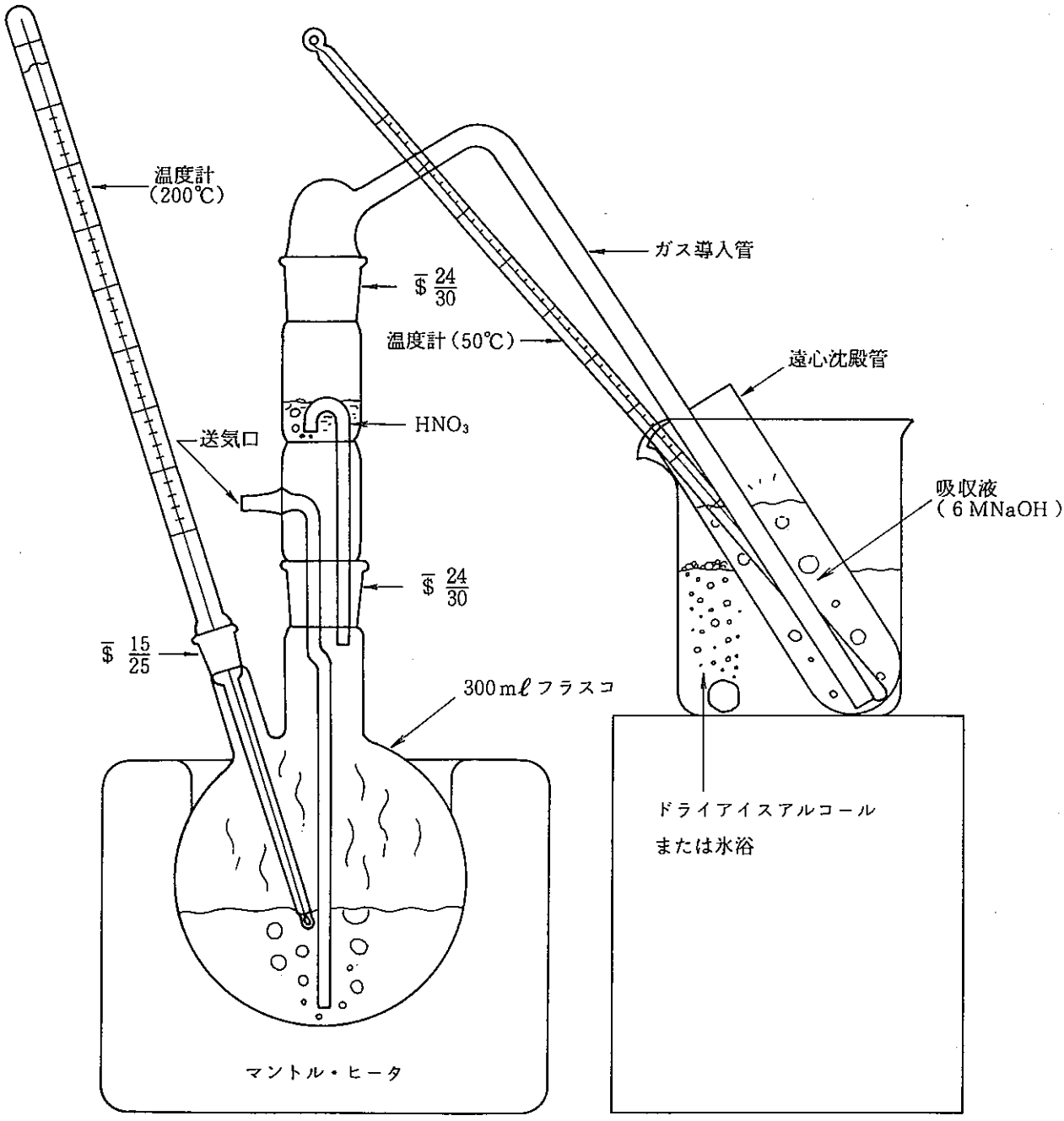

温度計
(200℃)
ガス導入管
$ 24/30
温度計(50℃)
遠心沈殿管
HNO3
送気口
吸収液
(6 MNaOH)
$ 24/30
$ 15/25
300 mℓ フラスコ
ドライアイスアルコール
または氷浴
マントル・ヒータ

図1 蒸 留 装 置

海産生物灰中の放射性セシウムの分析法

1. 要 旨

灰試料を硝酸および過酸化水素水で湿式灰化したのち，リンモリブデン酸アンモニウムで沈殿させ塩化白金酸セシウムとして低バックグラウンド放射能測定装置でβ線計測を行ない定量する。

2. 適用範囲

本法は，灰試料中の放射性セシウムの分析に適用する。B.G 1cpm，計数時間100分，計数効率32％，分析回収率60％の場合，B.G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は1pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試 薬

1) Cs 担体溶液（10mg Cs／mℓ）: CsCl 1.267g を水で溶解して正しく 100mℓにする。
2) リン酸二水素アンモニウム溶液 ： $NH_4H_2PO_4$ 3.71g を水に溶解して100mℓにする。
3) モリブデン酸アンモニウム溶液：$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$（10％）
4) 塩化第2鉄溶液（10mg Fe／mℓ）：特級 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 4.84g をHCl（1＋11）50mℓ で溶解し，水で100mℓに希釈する。
5) 水酸化ナトリウム溶液 NaOH ： 飽和溶液，4％，0.05％
6) 塩酸 HCℓ ： 塩酸（1＋1），塩酸（1＋11）
7) 硝酸 HNO_3 ： 硝酸，硝酸（1＋1），硝酸（1＋100）
8) 過酸化水素水 H_2O_2（30％）
9) 塩化白金酸溶液 H_2PtCl_6（10％）

4. 安 全

過酸化水素水，塩酸，硝酸，水酸化ナトリウムなどの皮ふ，眼への飛散または濃厚ガスの吸入などのないよう注意すること。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 灰試料 20g を 1 ℓコニカルビーカに秤り取る。	
2) 試料にCs担体 2mℓ を正確に加える。	
3) 硝酸（1＋1）50mℓ を加え，時計皿で蓋をして砂浴上で蒸発乾固する。	3) 泡が多量に出る時は消泡剤としてオクチルアルコールを 1～2 滴加える。
4) 乾固試料に過酸化水素水 50mℓ を加え，加熱し蒸発乾固する。	4) まだ試料が白色でない場合は $HClO_4$ 2mℓ を加え 3) の操作をくり返す。
5) この試料に塩酸（1＋1）30mℓ を加え，加熱して溶解する。2 ℓ ビーカに移す。	5) 不溶性残渣がある場合はろ紙（5A）でろ過し，残渣をとり除く。
6) この溶液に水を加えて約 1.5 ℓ にして，塩化第二鉄溶液 10mℓ を加える。	
7) 飽和水酸化ナトリウム溶液でpH調整を行い，水酸化物の沈殿を作り加温熟成する。	7) pH 9～10
8) この沈殿をろ紙（5A，15cmØ）でろ過し 2 ℓ ビーカに受ける。0.05％水酸化ナトリウム溶液50mℓ で 3 回洗浄し洗液はろ液と合わせる。	
9) ろ液を硝酸でpH 0.5 に調整し 50～60℃に加温してモリブデン酸アンモニウム溶液 70mℓ を加え激しく撹拌しながら内壁をガラス棒でこすって沈殿を作る。	9) 沈殿が生成しない場合はリン酸二水素アンモニウム溶液 1～2mℓ を加える。
10) 60℃に加温後数時間または一晩放置し，ろ紙（5C，15cmØ）でろ過する。硝酸（1＋100）で 20mℓ ずつ 3 回洗浄する。	
11) ろ紙の沈殿を 4％水酸化ナトリウム溶液で溶解し 500mℓ ビーカに受ける。水で洗浄し，洗液も合わせる。	
12) この溶液を水 300mℓ に希釈して硝酸で pH 0.5 に合せ，再び沈殿を作る。水浴で加温熟成し一晩放置する。	12) 沈殿を生じない場合はモリブデン酸アンモニウム溶液 10mℓ を加える。
13) 放置後，ろ紙（5C，15cmØ）でろ過し硝酸（1＋100）15mℓ で 3 回洗浄する。	
14) この沈殿をろ紙をひらいて水で洗い流し元のビーカに受ける。残りの沈殿は 4％水酸化ナトリウム溶液で溶解し水 50mℓ で洗浄する。	

操　　作	備　　考
15) この溶液を砂浴上で約50mℓになるまで加熱濃縮し100mℓビーカに移し塩酸(1+11)と4%水酸化ナトリウム溶液でpH8～9に調整し，一晩放置する。	15) 一晩放置後この溶液が濁っている時はろ紙(5A，15cmφ)でろ過する。液量が多くなったら濃縮して50mℓ以下としpH 8～9に合せる。
16) この溶液に塩化白金酸溶液1mℓを撹拌しながら加え，内壁をガラス棒でこすって沈殿を生成させる。	
17) 数時間放置後，既知重量のメンブランフィルタ(3μm，24mmφ)でろ過棒を用いて吸引ろ過し沈殿を水で20mℓずつ3回洗浄する。ろ液・洗液は捨てる。	17) 試料皿とメンブランフィルタの重量をあらかじめ測っておく。
18) 沈殿をろ紙ごとステンレス製試料皿に移し赤外線ランプで乾燥しデシケータ内に数時間放置後重量と放射能を測定し，6.計算に従って放射性セシウムの量を求める。	18) 沈殿はCs_2PtCl_6で分子量は673.62である。 Cs担体溶液2mℓはこの沈殿50.68mgに相当するから沈殿重量(mg)を50.68で割り，回収率を求める。

6. 計　算

$$Cs\,(pCi/kg\cdot生) = \left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b}\right) \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{A}{100}$$

$$1\sigma = \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{A}{100}$$

ここで

1σ ： 標準偏差

N_s ： 試料の計数値

N_b ： バックグラウンドの計数値

t_s ： 試料の計数時間(分)

t_b ： バックグラウンドの計数時間(分)

E ： 計数効率(%)(「海水中の放射性セシウムの分析法」図1参照)

R ： 回収率(%)

W ： 供試量(kg・灰)

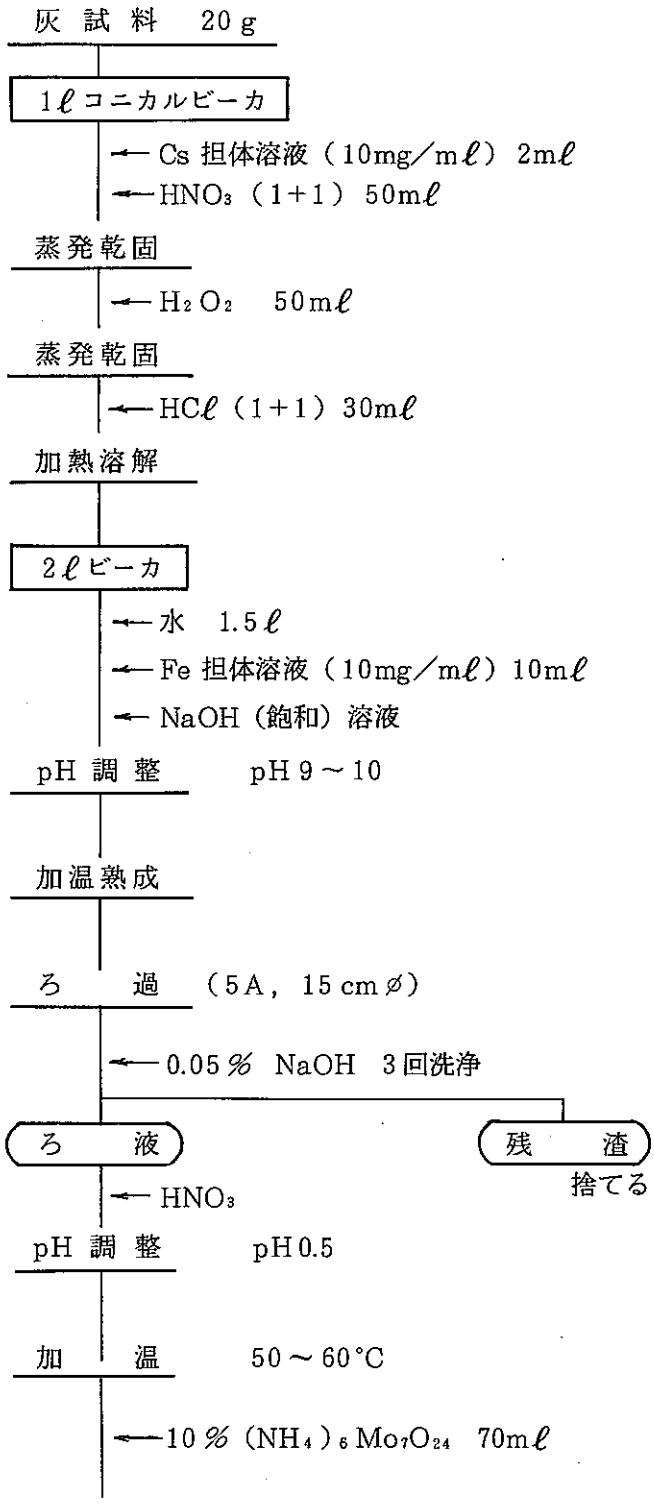
A ： 灰分率(%)

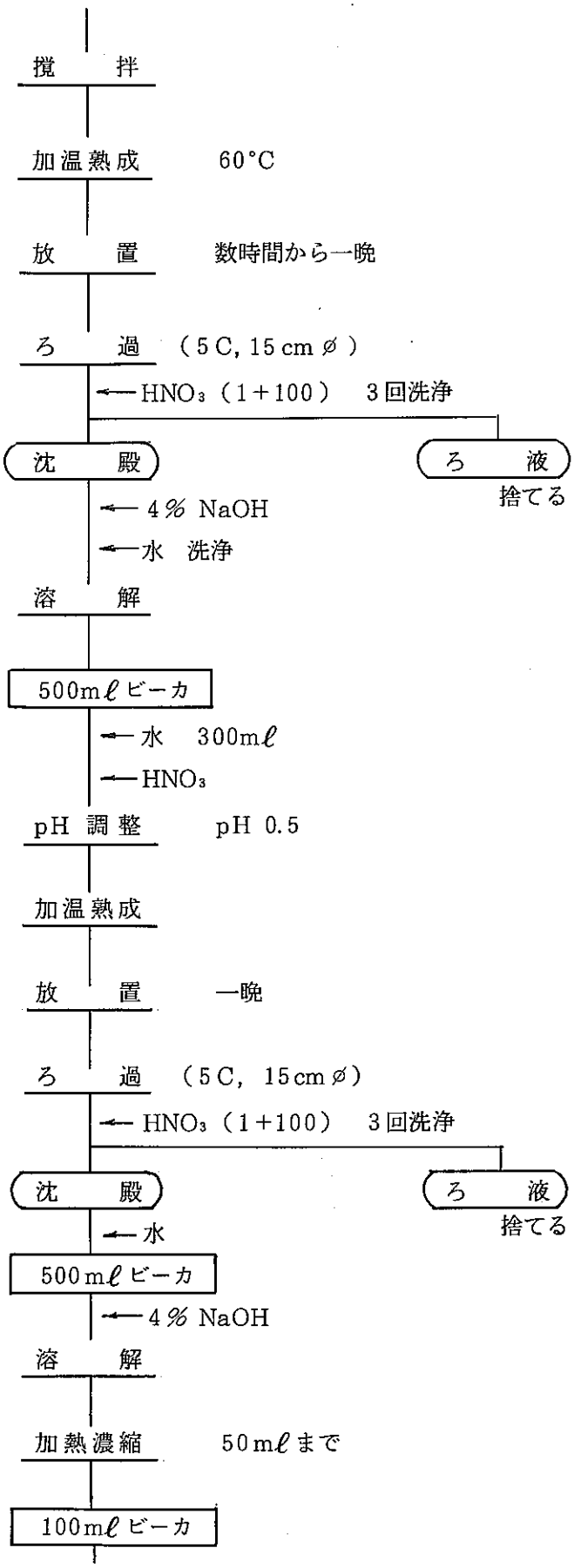
7. 文　献

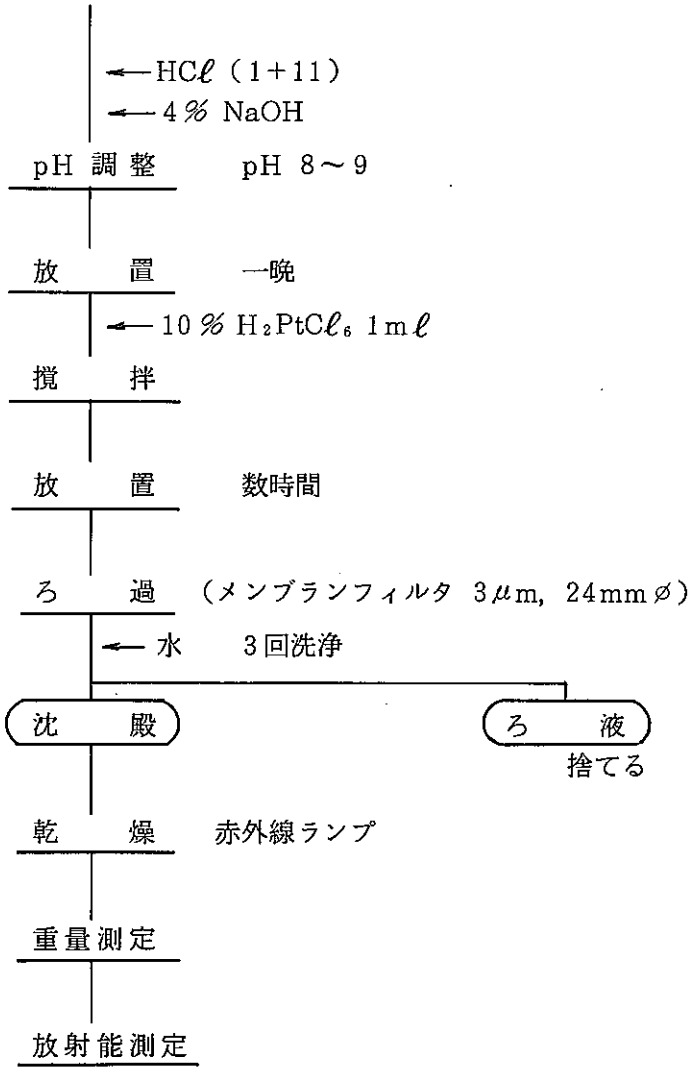
(1) セシウム分析法　科学技術庁 1963年

(2) 山 県　登 "環境放射能測定法"(1969年) 共立出版

8. 工 程 図




撹　拌
加温熟成　60°C
放　置　数時間から一晩
ろ　過　(5C, 15cm ⌀)
← HNO_3 (1+100)　3回洗浄
沈　殿
ろ　液
捨てる
← 4% NaOH
← 水　洗浄
溶　解
500mℓビーカ
← 水　300mℓ
← HNO_3
pH 調整　pH 0.5
加温熟成
放　置　一晩
ろ　過　(5C, 15cm ⌀)
← HNO_3 (1+100)　3回洗浄
沈　殿
ろ　液
捨てる
← 水
500mℓビーカ
← 4% NaOH
溶　解
加熱濃縮　50mℓまで
100mℓビーカ


←HCℓ (1+11)
←4% NaOH
pH 調整
pH 8〜9
放置
一晩
←10% $H_2PtCℓ_6$ 1mℓ
撹拌
放置
数時間
ろ過
(メンブランフィルタ 3μm, 24mmφ)
← 水
3回洗浄
沈殿
ろ液
捨てる
乾燥
赤外線ランプ
重量測定
放射能測定

海産生物灰中の ^{137}Cs分析法

本法は「Ge(Li)検出器を用いたγ線スペクトロメトリ」(40・501・55・GELI・01(1986))に準ずるものとする。

海産生物灰中の放射性セリウムの分析法

1. 要 旨

灰試料を硝酸，過酸化水素水で湿式灰化する。塩酸に溶解したのちシュウ酸塩を生成して大部分の他元素を除き，TBP抽出および陰イオン交換を行い，ヨウ素酸セリウムとして分離精製する。

銅吸収板を用いて^{141}Ce，^{144}Prのβ^-線を選別して計測し，^{141}Ceおよび^{144}Ceそれぞれを定量する。

2. 適用範囲

本法は，海産生物灰中の放射性セリウムの分析に適用する。B.G 0.3 cpm，計数時間200分，計数効率17%，分析回収率60%の場合，B.G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は，1 pCi／試料である。

3. 試薬および装置

試 薬

1) Ce担体溶液（10mg Ce／mℓ） ： 超高純度酸化セリウムCeO_2（例 Specpure，英国 Johnson Matthey Chemicals Limited）1.23g を硝酸と過酸化水素水により溶解し，砂浴上で2回以上乾固したのち硝酸と少量の過酸化水素水で溶解し，水で正しく100 mℓにする。
2) 硝酸 HNO_3 ： 硝酸，硝酸（3＋2）
3) 塩酸 HCℓ
4) シュウ酸 $H_2C_2O_4$
5) シュウ酸アンモニウム $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$
6) 過酸化水素水 H_2O_2
7) 臭素酸ナトリウム溶液 $NaBrO_3$ ： 特級臭素酸ナトリウム150g を水で溶解して1ℓにする。
8) ヨウ素酸溶液 HIO_3 ： 特級ヨウ素酸25g を水で溶解して500mℓにする。
9) TBP（Tri−Butyl phosphate）： 使用前に等量の硝酸（3＋2）で10分間振とうする。
10) アンモニア水 NH_4OH
11) 陰イオン交換樹脂とカラム ： 樹脂（Dowex 1×8 または，ダイヤイオンSA＃100，100〜200 mesh）を水に一晩浸漬したのち，カラム（ガラス製，内径8 mm）に5 mℓ をつめ，水20 mℓ で洗浄し，次に塩酸10mℓ ずつ2回洗浄する。
12) 硝酸カルシウム溶液（0.1g Ca／mℓ）$Ca(NO_3)_2$ ： 特級硝酸カルシウム300g を水およ

び硝酸5mℓで溶解し全量を500mℓにする。

装　置

1) 低バックグラウンド放射能測定装置

2) pHメータ

3) 電気炉　：最大1000℃

4) ホットプレート

5) 振とう機　：10本掛け

6) アスピレータ

4. 安　全

塩酸，硝酸，過酸化水素水，アンモニア水などの皮ふ，眼への飛散または濃厚ガスの吸入などがないよう注意する。

Ce(IV),臭素酸ナトリウムおよび硝酸のいずれも強酸化剤であるから，使用済TBPは水洗したのち冷暗所に保管する。水洗をおこたると自然発火等不慮の事故の原因となるので注意する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 灰試料20gを1ℓコニカルビーカに分取する。 2) Ce担体溶液1mℓを加える。 3) 硝酸50mℓと過酸化水素水10mℓを加え，砂浴上で蒸発乾固する。 4) 硝酸20mℓと過酸化水素水10mℓを加え，蒸発乾固する。有機物が残っているときは，操作を繰り返し完全に分解する。 5) 塩酸50mℓと過酸化水素水10mℓを加え，加温溶解する。 6) 水を加え全量を約500mℓにしたのち，加温して塩類も完全に溶解する。 7) メンブランフィルタ(8μm，47mmφ)でろ過し，残渣は水で洗浄する。ろ液，洗液は合わせて1ℓビーカに入れる。残渣は捨てる。 8) 水を加えて全量を800mℓにしたのち，シュウ酸20gとシュウ酸アンモニウム20gを加え，よく撹拌する。	6) 塩類が多いときは，塩酸，過酸化水素水の量を多くする。

操　　作	備　　考
9) アンモニア水を加えてpH 1.5に調整し，シュウ酸塩の沈殿を生成する。	
10) 沈殿はホットプレート（100℃）で加温し十分に熟成させたのち，一晩放置する。	
11) 沈殿をメンブランフィルタ（8 μm，47 mmφ）でろ過し，水で3回洗浄する。ろ液，洗浄は捨てる。	
12) 沈殿をろ紙と共に磁製るつぼに入れ，砂浴上で乾燥したのち，電気炉で700℃，1～2時間焼く。	
13) 放冷後，試料をるつぼから200 mℓビーカに移し水を少量加えたのち，硝酸を少量ずつ滴下して溶解する。	13) 試料のほとんどが炭酸カルシウム塩であり，硝酸との反応が激しいので注意する。
14) るつぼに残った試料は，水を少量加えたのち，硝酸10 mℓと過酸化水素水1 mℓで溶解し，操作13）のビーカに合わせる。るつぼは水で洗浄し，洗液はビーカに合わせる。	
15) 再びるつぼに硝酸10 mℓと過酸化水素水1 mℓを加え，加温溶解して13）のビーカに合わせる。るつぼは水で洗浄し，洗液はビーカに合わせる。	
16) 溶液は砂浴上で30 mℓまで濃縮したのち，硝酸30 mℓを加え再び30 mℓまで濃縮し放冷する。	16) 濃縮はビーカに時計皿をして行い，乾固させないように注意する。
17) あらかじめ等量の硝酸（3＋2）で10分間振とうしたTBP 30 mℓを入れた100 mℓ分液ロートに濃縮液を移す。	17) TBPを使用するときは，ゴム手袋をする。
18) ビーカを硝酸10 mℓで洗浄し分液ロートに合わせる。	
19) ビーカに臭素酸ナトリウム溶液5 mℓと硝酸10 mℓを入れて洗浄し，分液ロートに合わせる。	
20) ビーカに硝酸10 mℓを入れて洗浄し，分液ロートに合わせる。	
21) 分液ロートを5分間振とうし，セリウムを抽出する。水相は無色であることを確認したのち捨てる。	21) 分液ロートは，振とうする前に軽く2～3回振ってガス抜きを行う。
22) 有機相に硝酸（3＋2）20 mℓと臭素酸ナトリウ	

操　　作	備　　考
ム2mℓを加え，3分間振とうして洗浄し，洗液（水相）は捨てる。 洗浄操作は，3回行う。	
23) 有機相に硝酸（3+2）20mℓと過酸化水素水2mℓを加え，5分間振とうしセリウムを逆抽出する。逆抽出液(水相)は，100mℓビーカに集める。 逆抽出操作は，2回行う。	
24) 逆抽出液を砂浴上で蒸発乾固する。	
25) 放冷後，過酸化水素水4滴と硝酸10mℓを加えて蒸発乾固し，有機物を分解する。操作は3回行う。 有機物が多いときは，何回か繰り返えす。	25) 過酸化水素水は，試料をうるおすように滴下する。
26) 砂浴からおろし，温かいうちに塩酸10mℓと過酸化水素水3滴を加え，完全に溶解する。	26) 溶けないときは，さらに過酸化水素水を加え加温する。
27) あらかじめ塩酸で調製してある陰イオン交換カラムに溶液を通し，流出液を別の100mℓビーカに受ける。	27) 妨害イオンはほとんど吸着して除かれる。
28) ビーカは塩酸10mℓに過酸化水素水1滴を加えて洗浄し，イオン交換カラムに洗液を通す。 洗浄操作は，2回行う。	
29) 流出液を砂浴上で蒸発乾固する。	
30) 放冷後，過酸化水素水4滴と硝酸10mℓを加えて蒸発乾固し，有機物を分解する。 操作は3回行い，完全に有機物を分解する。	
31) 放冷後，過酸化水素水4滴と硝酸5mℓを加え，加温して完全に溶解する。加温は，過酸化水素が分解するまで行う。	31) 溶けないときは，さらに過酸化水素水数滴を加え，しばらく置いてから加温するとよい。
32) ヨウ素酸溶液20mℓをビーカの内壁を洗うように加えたのち，臭素酸ナトリウム溶液5mℓを加え，ヨウ素酸セリウム$Ce(IO_3)_4$の黄色沈殿を生成する。	
33) 沈殿は砂浴上で突沸させないよう軽く振り混ぜながら十分に熟成させたのち，一晩放置する。	33) 振り過ぎると沈殿がビーカの壁に付きロスの原因となる。
34) あらかじめ秤量したメンブランフィルタ(3μm，24mmφ)でヨウ素酸セリウムの沈殿をろ過する。ろ液は捨てる。	

操　　作	備　　考
35) 沈殿を水（10mℓ／1回）で3回洗浄する。	
36) 沈殿をろ紙ごと放射能測定皿に移しデシケータ内で乾燥する。乾燥したのち秤量し，ろ紙の重量を差し引いて，沈殿の重量を求め回収率を算出する。	36) 乾燥は，デシケータ内で1日以上行い，完全に乾燥させる。
37) 沈殿に銅吸収板（80mg／cm²）をのせて低バックグラウンド放射能測定装置で放射能を測定しカウント数をS_1とする。 バックグラウンド測定用試料として放射能測定皿にメンブランフィルタと銅吸収板(80mg／cm²)をのせて測定し，カウント数をB_1とする。	37) ^{144}Ceのβ線をしゃへいできる厚さの吸収板を使用する。 核実験直後など^{141}Ceの存在が予測される場合は，操作37)のあとさらに銅吸収板（120mg／cm²）をのせ放射能を測定する。 バックグラウンドの測定も銅吸収板（120mg／cm²）を追加して行う。 計数効率は，あらかじめ^{144}Ce，^{141}Ceについて，銅吸収板の厚さ毎に求めておく。
38) 6.計算に従って放射性セリウムの量を求める。	

6. 計　算

$$C_4 = \left(\frac{S_1}{t_{s1}} - \frac{B_1}{t_{b1}}\right) \times \frac{100}{E_1} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{A}{100} \times \frac{1}{D_4} \times \frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C_4 = \sqrt{\frac{S_1}{t_{s1}^2} + \frac{B_1}{t_{b1}^2}} \times \frac{100}{E_1} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{A}{100} \times \frac{1}{D_4} \times \frac{1}{2.22}$$

ここで

C_4 ： ^{144}Ceの放射能濃度（pCi／kg・生）

σC_4 ： C_4の標準偏差（1σ）

S_1 ： 80mg／cm²の銅吸収板をのせた時のカウント数

B_1 ： 80mg／cm²の銅吸収板をのせた時のバックグラウンドのカウント数

t_{s1}： S_1の計数時間（分）

t_{b1}： B_1の計数時間（分）

E_1 ： 80mg／cm² の銅吸収板をのせた時の ^{144}Pr の計数効率（％）

（S.60.4.1 より銅吸収板による外部吸収は，計数効率で補正する。）

R ： 回収率（％）＝ $\dfrac{\text{沈殿の重量(mg)・Ceの質量}}{\text{担体の量(mg)・Ce}(IO_3)_4\text{の質量}} \times 100$

W ： 供試料（kg・灰）

A ： 灰分率（％）

D_4 ： 試料採取日から測定完了日までの期間における ^{144}Ce の減衰補正（T ½ ：285日）

また，核実験直後など ^{141}Ce の存在が予測される時は次式に従って計算する。

$$C_4 = \left(\frac{S_2}{t_{s2}} - \frac{B_2}{t_{b2}}\right) \times \frac{100}{E_3} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{A}{100} \times \frac{1}{D_4} \times \frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C_4 = \sqrt{\frac{S_2}{t_{s2}^2} + \frac{B_2}{t_{b2}^2}} \times \frac{100}{E_3} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{A}{100} \times \frac{1}{D_4} \times \frac{1}{2.22}$$

$$C_1 = \left[\left(\frac{S_1}{t_{s1}} - \frac{B_1}{t_{b1}}\right) \times \frac{100}{E_2} - \left(\frac{S_2}{t_{s2}} - \frac{B_2}{t_{b2}}\right) \times \frac{100 \times E_1}{E_2 \times E_3}\right] \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{A}{100} \times \frac{1}{D_1} \times \frac{1}{2.22}$$

$$\sigma C_1 = \sqrt{\left(\frac{S_1}{t_{s1}^2} + \frac{B_1}{t_{b1}^2}\right) \times \left(\frac{100}{E_2}\right)^2 + \left(\frac{S_2}{t_{s2}^2} + \frac{B_2}{t_{b2}^2}\right) \times \left(\frac{100 \times E_1}{E_2 \times E_3}\right)^2}$$

$$\times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{A}{100} \times \frac{1}{D_1} \times \frac{1}{2.22}$$

ここで

C_1 ： ^{141}Ce の放射能濃度（pCi／kg・生）

σC_1 ： C_1 の標準偏差（1σ）

S_2 ： 200mg／cm² の銅吸収板をのせた時のカウント数

B_2 ： 200mg／cm² の銅吸収板をのせた時のバックグラウンドのカウント数

t_{s2} ： S_2 の計数時間（分）

t_{b2} ： B_2 の計数時間（分）

E_2 ： 80mg／cm² の銅吸収板をのせた時の ^{141}Ce の計数効率（％）

E_3 ： 200mg／cm² の銅吸収板をのせた時の ^{144}Pr の計数効率（％）

D_1 ： 試料採取日から測定完了日までの期間における ^{141}Ce の減衰補正（T ½ ：32.5日）

7. 解説と文献

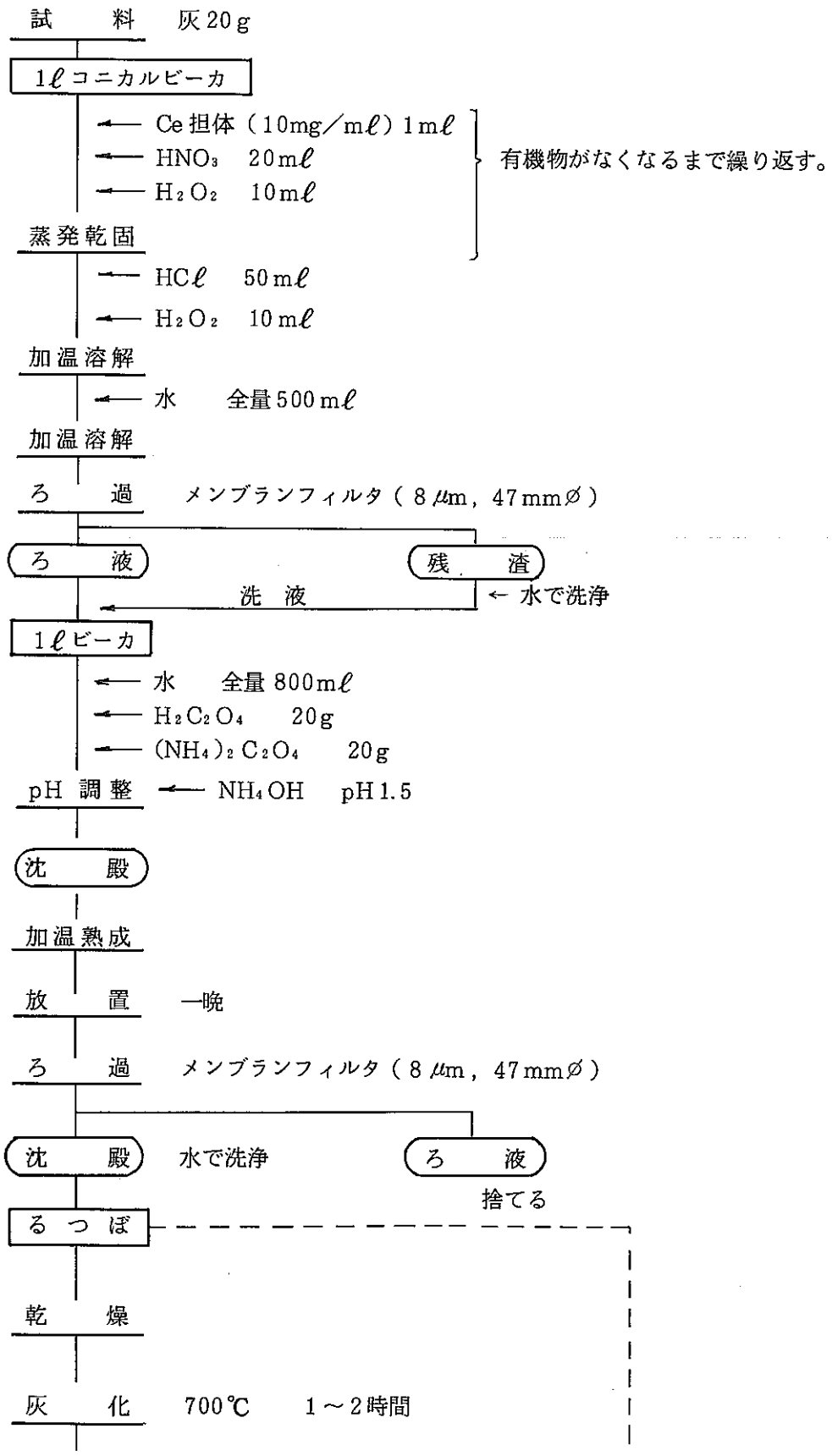
この方法は従来のMIBKによる抽出法またはTBPによるCe（IV）の抽出法を簡素化し改良したものである。

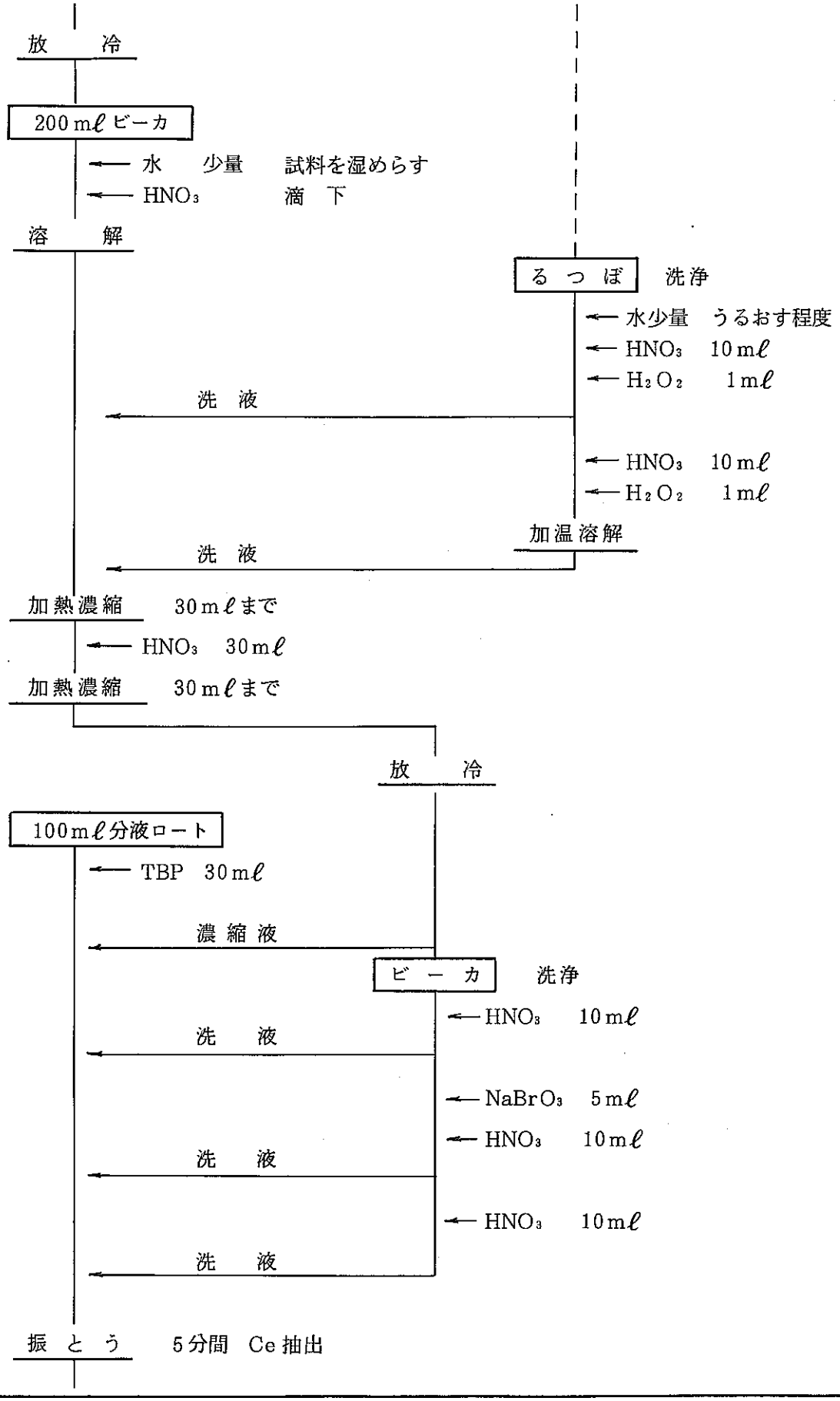
Ce（IV）の抽出については文献 1), 2)に示されている。

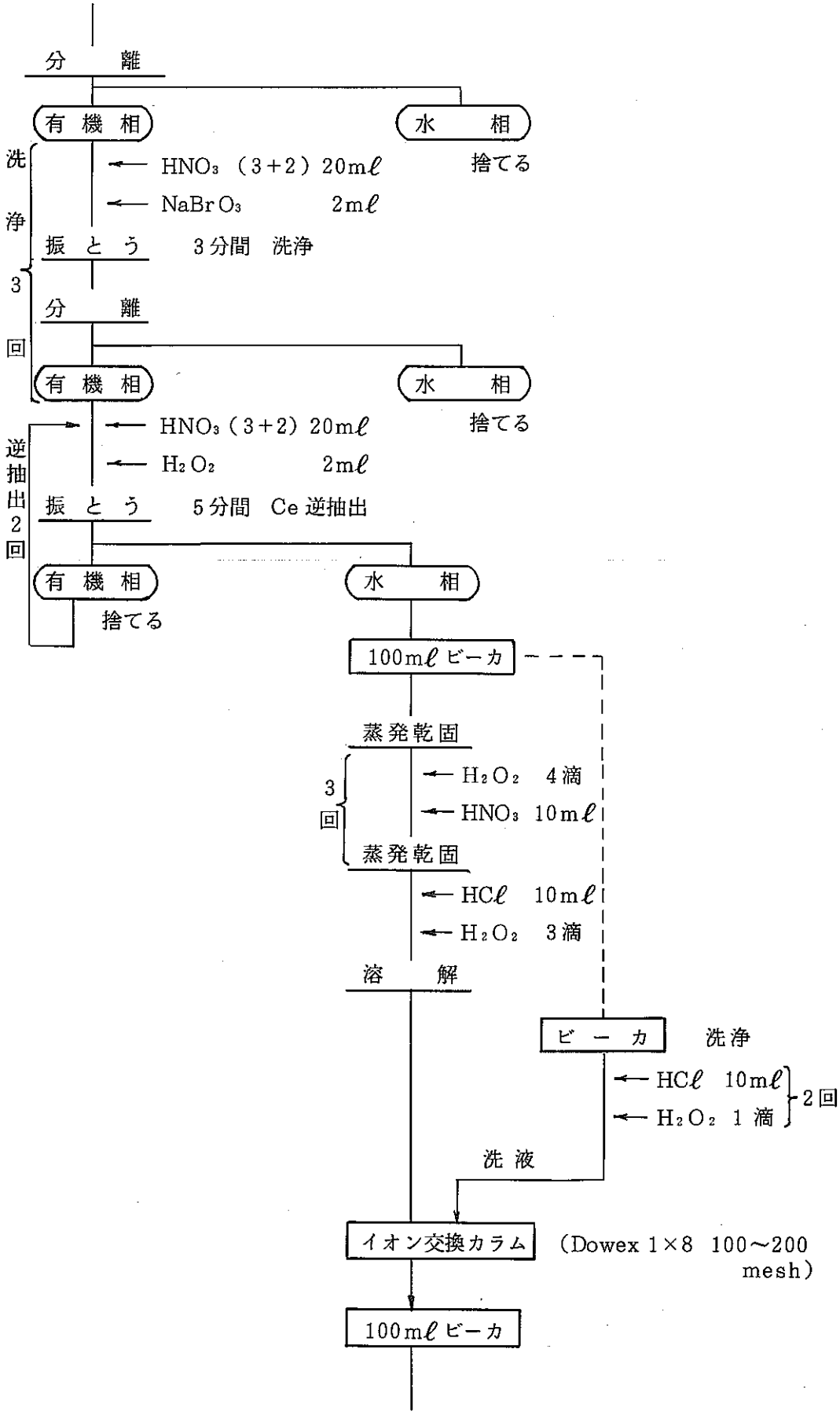
文　献

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

8. 工程図


試　料　灰20g
1ℓコニカルビーカ
← Ce担体（10mg／mℓ）1mℓ
← HNO₃　20mℓ
← H₂O₂　10mℓ
有機物がなくなるまで繰り返す。
蒸発乾固
← HCℓ　50mℓ
← H₂O₂　10mℓ
加温溶解
← 水　全量500mℓ
加温溶解
ろ　過　メンブランフィルタ（8μm，47mmφ）
ろ　液
残　渣
← 水で洗浄
洗　液
1ℓビーカ
← 水　全量800mℓ
← H₂C₂O₄　20g
← (NH₄)₂C₂O₄　20g
pH 調整　← NH₄OH　pH1.5
沈　殿
加温熟成
放　置　一晩
ろ　過　メンブランフィルタ（8μm，47mmφ）
沈　殿　水で洗浄
ろ　液
捨てる
るつぼ
乾　燥
灰　化　700℃　1～2時間


放　冷
200 mℓ ビーカ
← 水　少量　試料を湿めらす
← HNO3　滴　下
溶　解
る　つ　ぼ　洗浄
← 水少量　うるおす程度
← HNO3　10 mℓ
← H2O2　1 mℓ
洗　液
← HNO3　10 mℓ
← H2O2　1 mℓ
加温溶解
洗　液
加熱濃縮　30 mℓまで
← HNO3　30 mℓ
加熱濃縮　30 mℓまで
放　冷
100 mℓ分液ロート
← TBP　30 mℓ
濃縮液
ビ　ー　カ　洗浄
← HNO3　10 mℓ
洗　液
← NaBrO3　5 mℓ
← HNO3　10 mℓ
洗　液
← HNO3　10 mℓ
洗　液
振　と　う　5分間　Ce 抽出


分　離
有機相
水　相
捨てる
洗浄
HNO₃ (3+2) 20mℓ
NaBrO₃ 2mℓ
振とう 3分間 洗浄
3回
分　離
有機相
水　相
捨てる
逆抽出2回
HNO₃ (3+2) 20mℓ
H₂O₂ 2mℓ
振とう 5分間 Ce逆抽出
有機相
捨てる
水　相
100mℓビーカ
蒸発乾固
3回
H₂O₂ 4滴
HNO₃ 10mℓ
蒸発乾固
HCℓ 10mℓ
H₂O₂ 3滴
溶　解
ビーカ
洗浄
HCℓ 10mℓ
H₂O₂ 1滴
2回
洗液
イオン交換カラム
(Dowex 1×8 100〜200 mesh)
100mℓビーカ

蒸発乾固

3回

← H_2O_2 4滴
← HNO_3 10mℓ

蒸発乾固

← H_2O_2 4滴
← HNO_3 5mℓ

加熱溶解

← HIO_3 20mℓ
← $NaBrO_3$ 5mℓ

沈殿

加温熟成

放置 一晩

ろ過 メンブランフィルタ(3μm, 24mmφ)

沈殿 洗浄(水10mℓ3回) ろ液 捨てる

放射能測定皿 1インチ

乾燥

秤量 沈殿の重量を求める

← 銅吸収板

放射能測定

海産生物灰中の^{239,240}Puの分析法

1. 要　旨

灰試料を硝酸，過酸化水素で湿式灰化後，硝酸で溶解し，陰イオン交換分離を行い，ステンレス板上に電着し，シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で定量する。

2. 適用範囲

本法は生物灰中のプルトニウムの分析に適用する。B.G 0.008 cpm，計数時間80000秒，計数効率25％，分析回収率60％の場合，B.Gの標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は0.05pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試　薬

1) ^{236}Pu 標準溶液　：2 dpm／mℓ（正確に1mℓを電着し当該検出器で測定し壊変率を求めておく。）
2) 硝　酸　HNO_3：硝酸，硝酸（3＋2）
3) 塩　酸　HCℓ　：塩酸（7＋3）
4) 硫　酸　H_2SO_4：硫酸（1＋19）
5) 過塩素酸　$HCℓO_4$（60％）
6) アンモニア水　NH_4OH：アンモニア水（1＋1）
7) 過酸化水素水　H_2O_2（30％）
8) オクチルアルコール　$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$
9) チモールブル指示薬：チモールブル100mgをアルコール100mℓに溶解する。
10) 溶離液　ヨウ化水素酸－塩酸混合溶液（HI：0.1 M. HCℓ：8 M）：ヨウ化水素酸（57％）13.6 mℓと塩酸708mℓを混合し水で正確に1ℓとする。
11) 水酸化ナトリウム溶液NaOH：水酸化ナトリウム溶液（120g／ℓ）
12) 陰イオン交換樹脂：Dowex 1×8（100～200mesh）を次のようにコンディショニング（Conditioning）する。
    ① 樹脂500 mℓを3ℓビーカに入れ，2ℓの水を加えよく撹拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。
    ② 水酸化ナトリウム溶液（120g NaOH／ℓ）を1ℓ加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

③ 1ℓの水を加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

④ 塩酸(1＋1)2ℓを加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

⑤ ①の要領で樹脂を水洗する。

⑥ 水に浸したまま保存する。

⑦ 使用直前に樹脂10mℓを図1のカラムにつめ，水10CV，硝酸(3＋2)10CVを流す。

器　具

1) イオン交換用カラム：図1

2) 電着セル：図2

3) 電着板：厚さ1mm，直径24.5mmのステンレス板(SUS−316)

4) 電着装置

5) シリコン半導体検出器(有効面積450mm^2)

6) 検出器用真空容器

7) α線自動解析装置

8) 電熱器

4. 安　全

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

2) 蒸発乾固中は不測の事態に備え，フードの扉を所定の高さに調節する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 試料(灰)20gを磁製るつぼに取り，^{236}Pu標準溶液を正確に0.5mℓ加える。 2) 電気炉で550℃，4時間以上灰化する。 3) 試料を1ℓコニカルビーカに移し水で湿したのち硝酸50mℓを加え時計皿で蓋をして蒸発乾固する。 4) 硝酸20mℓ，過酸化水素水10mℓを加え，時計皿で蓋をして蒸発乾固する。 5) 硝酸(3+2)200mℓ，過酸化水素水1mℓ加え時計皿で蓋をして30分間煮沸する。 6) 冷却後，メンブランフィルタ(3.0μm, 47mmØ)でろ過し，300mℓビーカで受ける。硝酸(3+2)	3) 泡が多量に出る場合はオクチルアルコールを滴下する。 4) 過酸化水素水は，急激に反応しないことを確認しながら徐々に加える。 残渣が白くなるまでこの操作を繰り返す。

操　　作	備　　考
で洗浄し，残渣は捨てる。	
7) この溶液をあらかじめ調整してあるイオン交換カラムに流速1 mℓ／min 以下で通す。 硝酸(3+2)10mℓずつ10回，塩酸(7+3)10mℓずつ10回順次カラムを洗浄する。	
8) 溶離液40mℓを通しプルトニウムを溶離する。溶出液は50mℓビーカに受け蒸発乾固する。過塩素酸1 mℓを加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	8) 過塩素酸は可燃物と接触すると，発火の危険があるので，取扱いに注意すること。
9) 硫酸(1+19)10mℓを加え加熱溶解する。 冷却後チモールブル指示薬を1滴，滴下する。	
10) チモールブルのピンク色が黄色に変色するまでよく撹拌しながらアンモニア水(1+1)を滴下する。	
11) よく撹拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸(1+19)を滴下する。ピンク色を呈したのちさらに3滴過剰に硫酸(1+19)を滴下する。	11) この操作で溶液のpHが約2となる。
12) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカを水で洗い，洗液も加える。	12) 電着セルを図2に示す。
13) 白金電極の先が電着液につかるようにし，電着装置にセットする。DC1Aで2時間以上通電する。	
14) 2滴のアンモニア水(1+1)を滴下し，さらに1分間通電する。	
15) 装置からセルを外し，電解液を捨てる。セルの内側をよく洗浄したのち，電着板を取り出す。	
16) 電着板を水でよく洗い乾燥後，電熱器上で5分間電着板を焼付ける。	
17) 電着試料は，シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	17) 測定・解析はα線自動解析装置取扱いマニュアルに従う。

6. 計　算

$$C=\frac{\dfrac{S_1}{t_s}-\dfrac{B_1}{t_b}}{\dfrac{S_2}{t_s}-\dfrac{B_2}{t_b}}\cdot K\cdot\frac{1}{2.22}\cdot\frac{1}{W}\cdot\frac{A}{100}$$

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

$$R=\frac{\dfrac{S_2}{t_s}-\dfrac{B_2}{t_b}}{\dfrac{E}{100}\cdot K}\cdot 100$$

ここで

C　：　Pu−239, 240 放射能濃度　（pCi／kg・生）

σC　：　Pu−239, 240 放射能濃度の誤差（1σ）

K　：　スパイクした Pu −236 量　（dpm）

σk　：　スパイクした Pu −236 量の誤差

t_s　：　試料測定時間（分）

t_b　：　B. G 測定時間（分）

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

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

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

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

R　：　回収率　(%)

E　：　計数効率(%)

W　：　供試量　（kg・灰）

A　：　灰分率　(%)

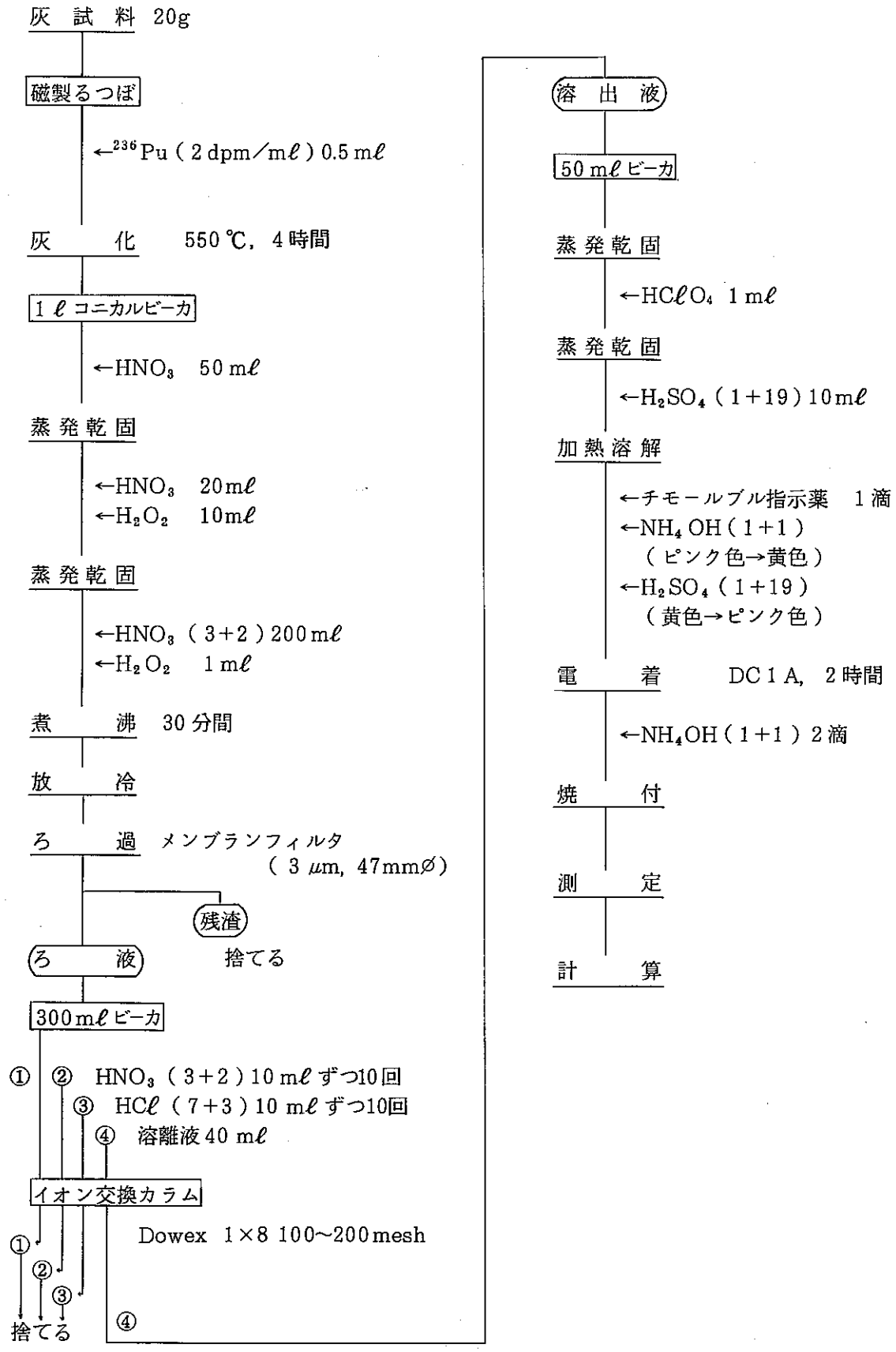
文　献

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, 圷 ： 原燃公社東海事業所資料, No.9　極微量プルトニウムの分析法の研究（昭和42年6月5日）

7. 工程図


灰試料 20g
磁製るつぼ
←236Pu (2 dpm/mℓ) 0.5 mℓ
灰化 550℃, 4時間
1ℓ コニカルビーカ
←HNO3 50 mℓ
蒸発乾固
←HNO3 20mℓ
←H2O2 10mℓ
蒸発乾固
←HNO3 (3+2) 200mℓ
←H2O2 1mℓ
煮沸 30分間
放冷
ろ過 メンブランフィルタ (3 μm, 47mmφ)
残渣
捨てる
ろ液
300mℓ ビーカ
① ② HNO3 (3+2) 10 mℓ ずつ10回
③ HCℓ (7+3) 10 mℓ ずつ10回
④ 溶離液 40 mℓ
イオン交換カラム
Dowex 1×8 100~200mesh
①
②
③
捨てる
④
溶出液
50 mℓ ビーカ
蒸発乾固
←HCℓO4 1 mℓ
蒸発乾固
←H2SO4 (1+19) 10mℓ
加熱溶解
←チモールブル指示薬 1滴
←NH4OH (1+1)
(ピンク色→黄色)
←H2SO4 (1+19)
(黄色→ピンク色)
電着 DC 1 A, 2時間
←NH4OH (1+1) 2滴
焼付
測定
計算

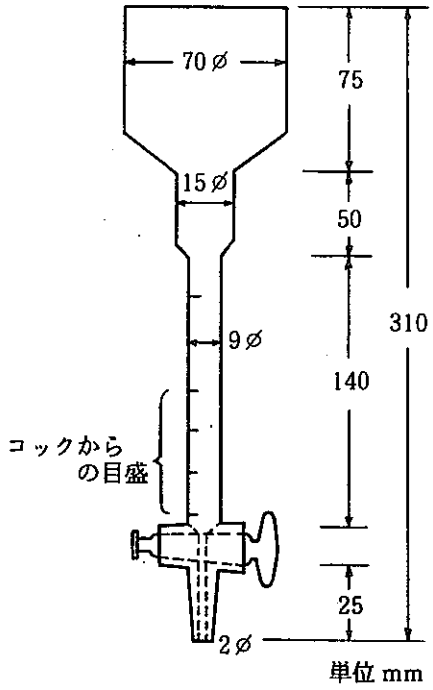


図1　イオン交換カラム

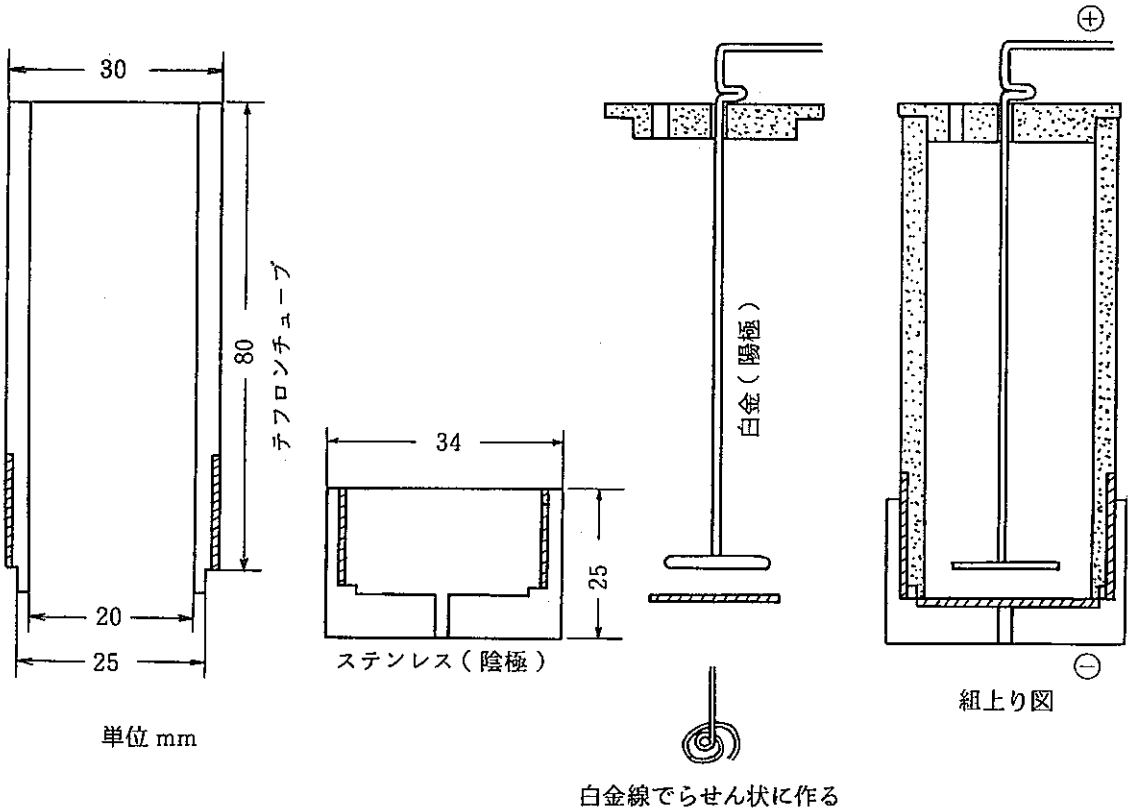


図2　電　着　セ　ル

海産生物灰中の^{241}Amの分析法

1. 要　旨

灰試料を硝酸，過酸化水素水で湿式灰化し，硝酸系陰イオン交換を行い，シュウ酸カルシウムと共沈させ，沈殿を灰化する。塩酸に溶解後塩酸系陰イオン交換を行いさらに硝酸系の陰イオン交換を行う。最後に鉱酸メタノール系の陰イオン交換によりアメリシウムを希土類元素と分離し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線自動解析装置で定量する。

2. 適用範囲

本法は，生物灰中の^{241}Amの分析に適用する。B.G 0.008cpm 計数時間200,000秒，計数効率25％，分析回収率60％の場合，B.G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は0.03pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試　薬

1) ^{244}Cm 標準溶液：1 dpm／mℓ（正確に1 mℓ電着し，当該検出器で測定し壊変率を求めておく。）
2) 硝　酸　HNO_3：硝酸，硝酸（3＋2）
3) 塩　酸　HCℓ　：塩酸（6＋1），塩酸（1＋1）
4) 硫　酸　H_2SO_4　：硫酸（1＋19）
5) 過塩素酸　$HClO_4$　（60％）
6) アンモニア水　NH_4OH：アンモニア水，アンモニア水（1＋1），アンモニア水（1＋100）
7) 過酸化水素水　H_2O_2（30％）
8) 水酸化ナトリウム溶液　NaOH：水酸化ナトリウム溶液（120g／ℓ）
9) チモールブル指示薬：チモールブル指示薬100mgをアルコール100mℓに溶解する。
10) 塩化アンモニウム　NH_4Cl
11) シュウ酸（無水）　$H_2C_2O_4$
12) シュウ酸アンモニウム　$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$
13) Fe担体溶液（20mg Fe／mℓ）：塩化第二鉄（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）97.6gを塩酸50mℓに溶解して水で1ℓにする。
14) Ca担体溶液（100mg Ca／mℓ）：特級硝酸カルシウム（$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$）294.6gを水で溶解して500mℓとする。

15) チオシアン酸アンモニウム　NH_4SCN（金属製スプーンを使用しないこと。）

16) メタノール（特級）CH_3OH

17) 鉱酸－メタノール混合溶液

次の3種類の混合溶液を作り，褐色瓶に密栓して保存する。

(1)　1 MHNO_3－93% CH_3OH

1ℓのメスフラスコにメタノール100mℓを入れ，次に硝酸75mℓを加え撹拌する。メタノールを標線まで加えよく撹拌する。

(2)　0.1 MHCℓ－0.5 MNH_4SCN－80% CH_3OH

チオシアン酸アンモニウム40gをプラスチック製のスプーンで200mℓのビーカに秤り取る。メタノール800mℓを秤り，先のビーカに100mℓずつ加えて，チオシアン酸アンモニウムを溶解し，1ℓのメスフラスコへ入れる。塩酸8.6mℓを加え水で標線に合わせる。

(3)　1.5 MHCℓ－86% CH_3OH（アメリシウム溶離液）

メタノール860mℓを秤り，そのうちの100mℓを1ℓのメスフラスコに入れ，塩酸130mℓを加える。次に残りのメタノールを入れ水で1ℓとする。

18) 陰イオン交換樹脂

(1)　Dowex 1×8（100～200 mesh）…… 硝酸系，塩酸系イオン交換用

次のようにコンディショニングする。

①　樹脂500mℓを3ℓのビーカに入れ，2ℓの水を加えてよく撹拌する。静置し，樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

②　水酸化ナトリウム溶液（120g NaOH/ℓ）を1ℓ加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

③　1ℓの水を加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

④　塩酸（1+1）2ℓを加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

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　使用直前に図1のカラムにつめ水10 C.Vを流す。硝酸系イオン交換の場合は硝酸（3+2）10C.Vを，塩酸系イオン交換の場合は塩酸（6+1）5 C.V流す。

(2)　Dowex 1×4（100～200 mesh）……鉱酸－メタノール系イオン交換用

次のようにコンディショニングする。

①　樹脂500mℓを3ℓのビーカに入れ，2ℓの水を加えてよく撹拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

②　1M硝酸1 mℓを加え，よく撹拌し，静置後上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。

③　1M硝酸－93%メタノール混液を1ℓ加えよく撹拌し，静置後上澄みをデカンテーション

により取り除く。この操作を3回繰り返す。

④ 使用直前に図2のカラムにつめ樹脂の上部を1M硝酸－93%メタノール5 mℓで満たし時計皿でカラムに蓋をする。

器　具

1) イオン交換用カラム：図1，図2
2) マイクロチューブポンプ：流速0.2～2.0 mℓ/min
   チューブ：内径1.5 mm，外径3.2 mm
3) 電着セル：図3
4) 電着板：厚さ1 mm，直径24.5 mmのステンレス板（SUS－316）
5) 電着装置
6) シリコン半導体検出器（有効面積 450 mm^2）
7) α線自動解析装置
8) 電熱器

4. 安　全

1) 硝酸，塩酸，硫酸，過塩素酸，過酸化水素水あるいはアンモニア水，水酸化ナトリウム溶液の皮ふ，眼への飛散または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。
2) メタノールは引火性が高いので使用場所周辺の火気に注意する。
3) メタノール－鉱酸系のイオン交換の際，溶離液中にチオシアン酸イオン（SCN^-）が残留していると加熱中に突沸する恐れがあるので1M硝酸－93%メタノールで充分洗浄した後溶離する。
4) チオシアン酸イオン（SCN^-）を含む廃液等に硝酸などの酸化剤を加えて加熱すると，分解反応が急激に進行し，爆発する恐れがあるのでこの操作をしてはならない。イオン交換の廃液は水で充分希釈して廃棄すること。
5) 蒸発乾固中は不測の事態に備え，フードの扉を所定の高さに調節する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 試料（灰）20 gを正確に磁製るつぼに取り ^{244}Cm 標準溶液を正確に0.5 mℓ加える。 2) 電気炉で550℃，4時間以上灰化する。 3) 灰試料を1ℓコニカルビーカに移し，水で湿したのち硝酸30 mℓを加え，時計皿で蓋をして蒸発乾固する。	

操　　作	備　　考
4）硝酸20mℓ，過酸化水素水10mℓを加え，時計皿で蓋をして蒸発乾固する。	4）過酸化水素水は急激に反応しないことを確認しながら徐々に加える。残渣が白くなるまでこの操作を繰り返す。
5）硝酸（3＋2）200mℓ，過酸化水素水1mℓを加え加熱溶解する。	5）沸騰するまで加熱する。
6）冷却後メンブランフィルタ（3.0μm，47mmφ）でろ過し，300mℓ ビーカに受ける。	
7）この溶液をあらかじめ調整してあるイオン交換カラムに流速1mℓ／min以下で通し，硝酸（3＋2）10mℓずつ10回カラムを洗浄する。	7）この流出液がアメリシウムの分析試料となる。試料中のPu.Thなどが除去される。
8）流出液は1ℓビーカに受け，150mℓ 程度まで加熱濃縮する。	
9）水500mℓ を加え撹拌しながら，Ca担体溶液5mℓ，シュウ酸10g，シュウ酸アンモニウム10gを加える。	9）試料中にCaが多量に含まれている時はCaの添加を省いてもよい。
10）アンモニア水を加えpH 1.8に調整する。	
11）シュウ酸カルシウムの白色沈殿が沈降するまで加温熟成する。	
12）メンブランフィルタ（8μm，47mmφ）でろ過し0.1％シュウ酸アンモニウム溶液でビーカおよび沈殿を洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	
13）沈殿をろ紙とともに磁製るつぼに移す。砂浴上で充分乾燥させてから電気炉に入れ550℃で2時間灰化する。	
14）灰化した試料を300mℓ ビーカに移し，少量の水で湿らせた後塩酸30mℓを加えて溶解する。	14）残渣が多く溶けにくい時は，さらに塩酸を追加する。
15）水150mℓ，Fe担体溶液1mℓ，塩化アンモニウム10gを加えアンモニア水で中和し水酸化物沈殿を生成させる。	
16）加温熟成後，ろ紙（5A，15cmφ）でろ過し，沈殿およびビーカを温アンモニア水（1＋100）で洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	
17）沈殿を塩酸（7＋3）20mℓで溶かし200mℓ ビーカに受ける。温水でろ紙を洗浄する。	17）ろ紙上に黄色の斑点が残らないようにする。
18）砂浴上で蒸発乾固したのち，塩酸（6＋1）20mℓを加え溶解する。	

操　　作	備　　考
19) 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1mℓ/min以下で通す。	19) この操作で試料中の極微量のPu, U, Bi, Po などを除去する。流出液がアメリシウム分析試料となる。
20) 塩酸(6+1)10mℓずつ5回カラムを洗浄する。	
21) 流出液を100mℓ ビーカに受け蒸発乾固する。	
22) 硝酸(3+2)20mℓ, 過酸化水素水2～3滴を加え, 時計皿で蓋をして加熱溶解する。	
23) 放冷後, この溶液をあらかじめ調整したイオン交換カラムに流速1mℓ/min以下で通す。	23) 試料中のThを完全に除去するため, この操作を行う。流出液がアメリシウム分析試料となる。
24) 硝酸(3+2)10mℓずつ3回カラムを洗浄し流出液を100mℓ ビーカに受け蒸発乾固する。	
25) 硝酸5mℓ, 過酸化水素水0.5mℓを加え蒸発乾固する。	25) 蒸発乾固中に白色沈殿(主にTi)が生成した場合は, メンブランフィルタ(0.45μm, 47mmφ)でろ過する。
26) 硝酸1mℓ, 過酸化水素水2～3滴を加え, 加温溶解する。	26) ビーカを時々振りながら溶解する。
27) 放冷後, メタノール12.6mℓを加え, よく撹拌する。	27) メタノールの揮散に注意し手早く行う。
28) 図2のカラムに樹脂(Dowex 1×4)5mℓをつめ1M硝酸-93%メタノール混液10mℓを通し, 樹脂上1cmの液面の高さでカラムのコックを閉じる。	28) カラムは時計皿で蓋をしておく。
29) マイクロチューブポンプにチューブをセットし, 一端(吸入側)をカラムと接続する。	
30) 27)の溶液をイオン交換カラムに移し, カラムのコックを開けポンプの流速を0.3mℓ/min以下にセットしてPOWERスイッチをONにする。	
31) 1M硝酸-93%メタノール混液を10mℓずつ2回, 0.1M塩酸-0.5Mチオシアン酸アンモニウム-80%メタノール混液を10mℓずつ6回, 1M硝酸-93%メタノール混液を10mℓずつ3回流しカラム洗浄する。	31) 液が切れると気泡が入り, 以後の洗浄が不可能となるので, 常に樹脂上に液があるようにする。
32) アメリシウム溶離液50mℓを通し, アメリシウムを溶離する。溶出液は100mℓ ビーカに受け, ホットプレート上, 80℃で蒸発する。	32) アルコールを完全に揮発してから次の操作を行う。

操　　作	備　　考
33) 硝酸5 mℓ，過酸化水素水1 mℓを加え，蒸発乾固する。この操作を繰り返す。	
34) 放冷後，過塩素酸1 mℓを加え，白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	34) 過塩素酸は可燃物と接触すると発火の危険があるので，取り扱いに注意する。
35) 硫酸(1+19) 10 mℓを加え加熱溶解する。冷却後チモールブル指示薬を1滴，滴下する。	
36) チモールブルのピンク色が黄色に変色するまでよく撹拌しながらアンモニア水(1+1)を滴下する。	
37) よく撹拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸(1+19)を滴下する。ピンク色を呈したのちさらに3滴過剰に硫酸(1+19)を滴下する。	37) この操作で溶液のpHが約2となる。
38) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカを水で洗浄し，洗液も加える。	38) 電着セルを図3に示す。
39) 白金電極の先が電着液につかるようにし，電着装置をセットする。DC 1 Aで2時間以上通電する。	
40) 2滴のアンモニア水(1+1)を滴下し，さらに1分間通電する。	
41) 装置からセルを外し，電解液を捨てる。セルの内側をよく洗浄したのち，電着板を取り出す。	
42) 電着板を水でよく洗い乾燥後，電熱器上で5分間電着板を焼付ける。	
43) 電着試料は，シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	43) 測定・解析はα線自動解析装置取扱いマニュアルに従う。

6. 計　算

$$C = \frac{\dfrac{S_1}{t_s} - \dfrac{B_1}{t_b}}{\dfrac{S_2}{t_s} - \dfrac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22} \cdot \frac{1}{W} \cdot \frac{A}{100}$$

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

$$R = \frac{\dfrac{S_2}{t_s} - \dfrac{B_2}{t_b}}{\dfrac{E}{100} \cdot K} \cdot 100$$

ここで

C ： Am−241 放射能濃度(pCi／kg・生)

σC ： Am−241 放射能濃度の誤差(1σ)

K ： スパイクしたCm−244の量(dpm)

σk ： スパイクしたCm−244量の誤差

t_s ： 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Am−241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Am−241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)

R ： 回収率(%)

E ： 計数効率(%)

W ： 供試量(kg・灰)

A ： 灰分率(%)

7. 文　献

1) E. Holm, R. Fukai：Talanta 23, 853−855(1976)

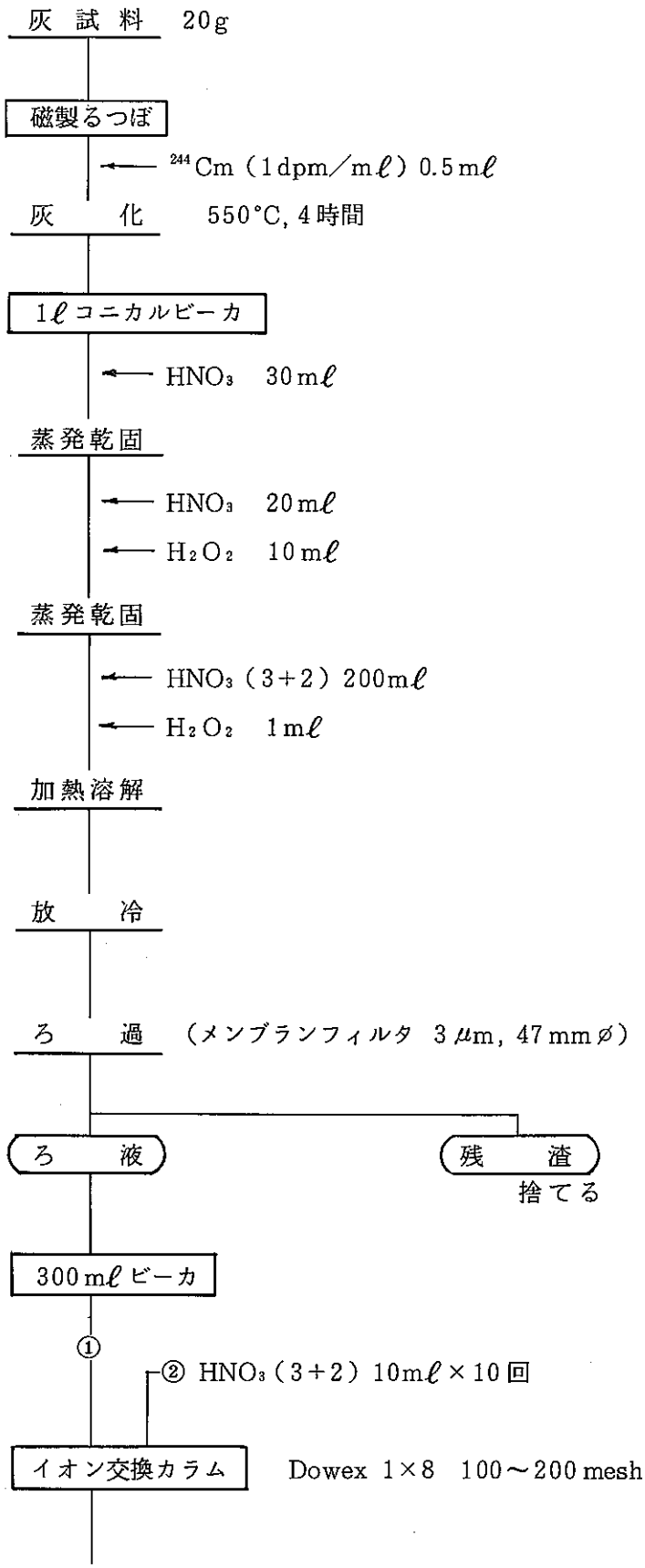
2) E. Holm, R. Fukai：Talanta 24, 659−664(1977)

3) 大和愛司：IAEA−MONACO 海洋研究所留学報告(1979年10月)

4) A. Yamato, M. Tnein：第15回保健物理学会研究発表会要旨集(1980, A−12)

5) A. Yamato, et al.：第23回日本放射線影響学会(1980 10p−D−4)

工 程 図


灰 試 料 20g
磁製るつぼ
^{244}Cm (1dpm/mℓ) 0.5mℓ
灰 化 550°C, 4時間
1ℓコニカルビーカ
HNO_3 30mℓ
蒸発乾固
HNO_3 20mℓ
H_2O_2 10mℓ
蒸発乾固
HNO_3 (3+2) 200mℓ
H_2O_2 1mℓ
加熱溶解
放 冷
ろ 過 (メンブランフィルタ 3μm, 47mmφ)
ろ 液
残 渣
捨てる
300mℓビーカ
①
② HNO_3 (3+2) 10mℓ×10回
イオン交換カラム
Dowex 1×8 100～200 mesh

①＋②

1ℓビーカ

濃　縮　　150mℓ程度まで濃縮

← 水　500mℓ
← Ca担体溶液　5mℓ
← $H_2C_2O_4$　10g
← $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$　10g
← NH_4OH

pH調整　　pH 1.8

加温熟成

ろ　過　（メンブランフィルタ　8μm，47mmφ）

← 0.1％ $(NH_4)_2C_2O_4$ 溶液　洗浄

沈　殿　　ろ　液 捨てる

磁製るつぼ

灰　化　550°C，2時間

300mℓビーカ

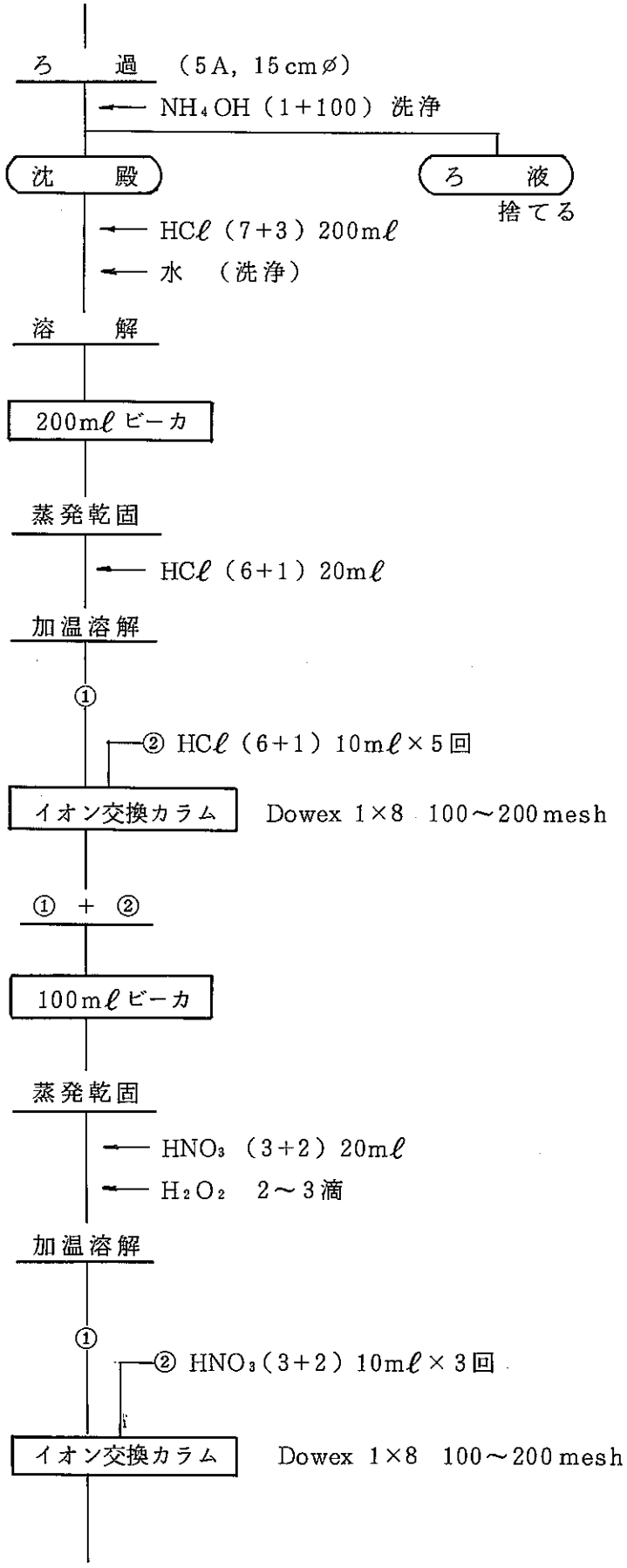
← HCℓ　30mℓ

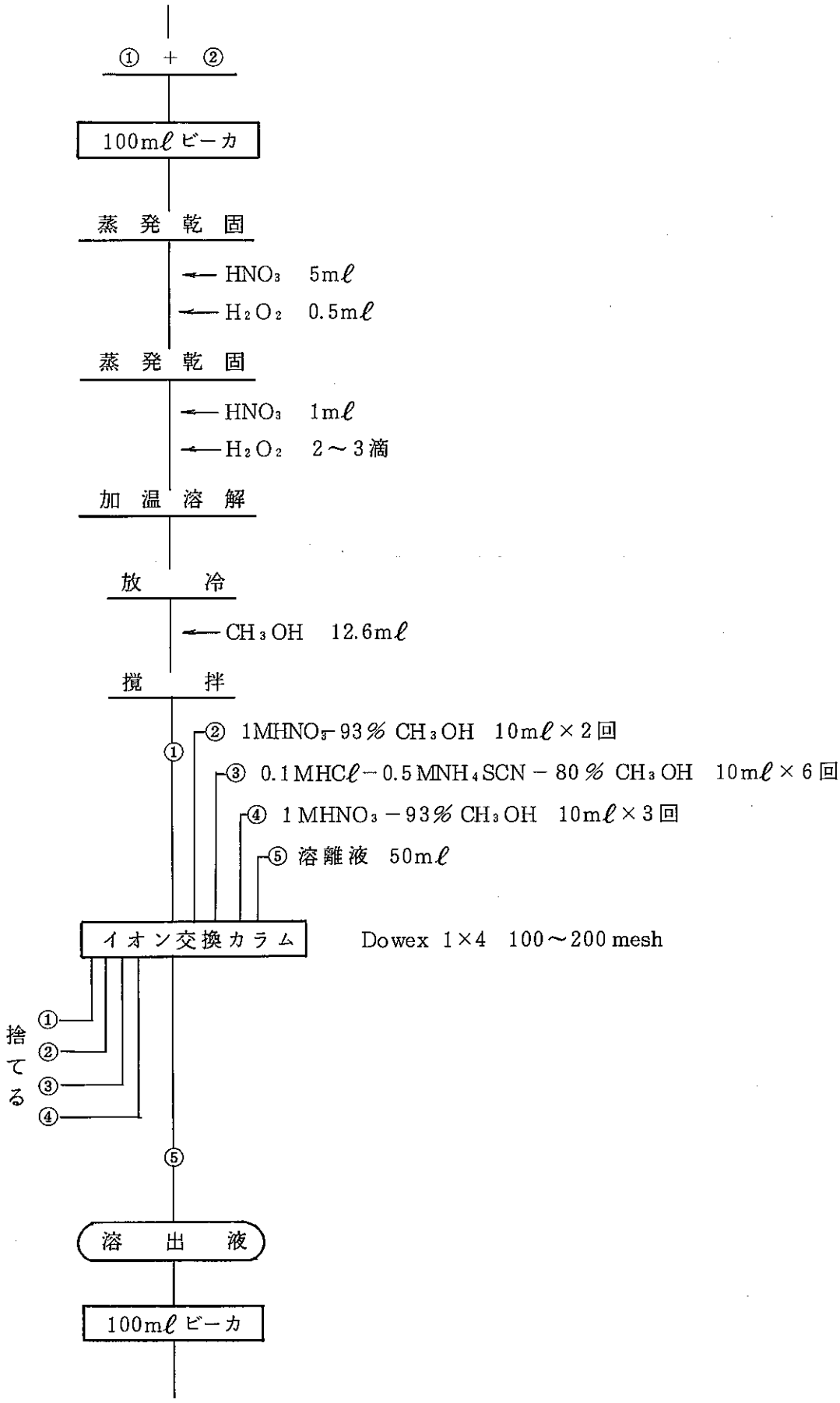
溶　解

← 水　150mℓ
← Fe担体溶液　1mℓ
← $NH_4C\ell$　10g
← NH_4OH

中　和

加温熟成


ろ　過　(5A, 15cmφ)
← NH_4OH (1+100) 洗浄
沈　殿
ろ　液
捨てる
← HCℓ (7+3) 200mℓ
← 水　(洗浄)
溶　解
200mℓビーカ
蒸発乾固
← HCℓ (6+1) 20mℓ
加温溶解
①
② HCℓ (6+1) 10mℓ×5回
イオン交換カラム
Dowex 1×8　100～200mesh
① + ②
100mℓビーカ
蒸発乾固
← HNO_3 (3+2) 20mℓ
← H_2O_2　2～3滴
加温溶解
①
② HNO_3 (3+2) 10mℓ×3回
イオン交換カラム
Dowex 1×8　100～200mesh


① + ②
100mℓビーカ
蒸発乾固
← HNO_3 5mℓ
← H_2O_2 0.5mℓ
蒸発乾固
← HNO_3 1mℓ
← H_2O_2 2～3滴
加温溶解
放冷
← CH_3OH 12.6mℓ
撹拌
① ② 1MHNO3-93% CH_3OH 10mℓ×2回
③ 0.1MHCℓ-0.5MNH4SCN-80% CH_3OH 10mℓ×6回
④ 1MHNO3-93% CH_3OH 10mℓ×3回
⑤ 溶離液 50mℓ
イオン交換カラム
Dowex 1×4 100～200 mesh
捨てる
①
②
③
④
⑤
溶出液
100mℓビーカ

蒸発乾固　80°C

← HNO_3　5mℓ

← H_2O_2　1mℓ

蒸発乾固

← HNO_3　5mℓ

← H_2O_2　1mℓ

蒸発乾固

← $HClO_4$　1mℓ

蒸発乾固

← H_2SO_4（1＋19）　10mℓ

加熱溶解

← チモールブル指示薬　1滴

← NH_4OH（1＋1）
（ピンク色→黄色）

← H_2SO_4（1＋19）
（黄色→ピンク色）

電着　DC1A，2時間

← NH_4OH（1＋1）　2滴

焼付

測定

計算

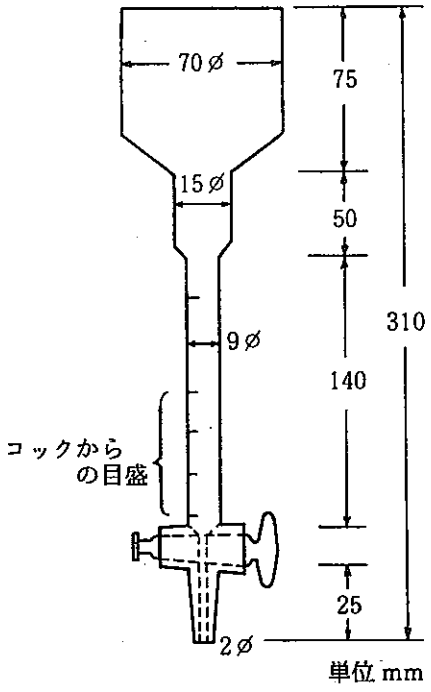


図1　イオン交換カラム

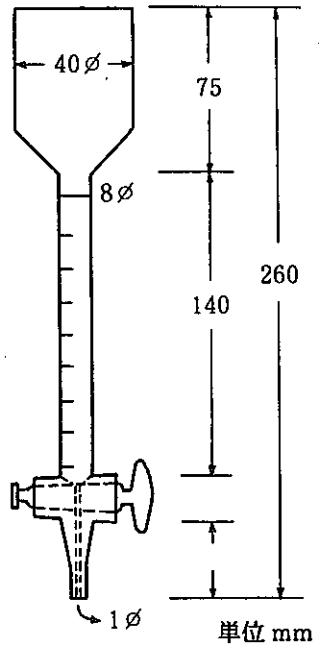


図2　イオン交換カラム

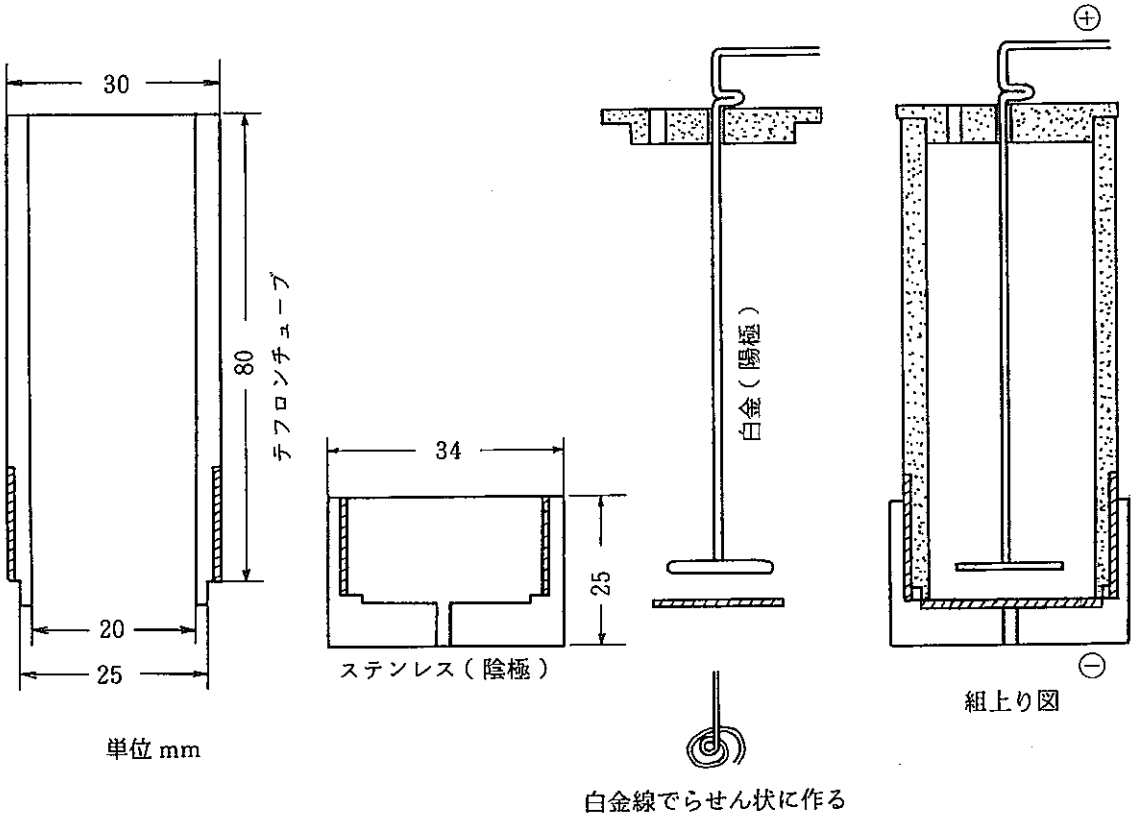


図3　電　着　セ　ル

海水および河川水中のウランの分析法

1. 要　旨

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

沈殿を塩酸に溶解しMIBKにより鉄を除去後，陰イオン交換分離により精製後，ステンレス板上に電着し，シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で定量する。

2. 適用範囲

本法は海水および河川水中のウランの分析に適用する。B.G 0.008 cpm，計数時間80,000秒，計数効率25%，分析回収率60%の場合，B.G計数の標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は0.05 pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試　薬

1) ^{232}U標準溶液　：2 dpm／mℓ（正確に1 mℓを電着し，当該検出器で測定し壊変率を求めておく。）
2) 硝酸　HNO_3：硝酸，硝酸（1＋1）
3) 塩酸　HCℓ　：塩酸（7＋3），塩酸（1＋120）
4) 過塩素酸　$HClO_4$（60%）
5) アンモニア水　NH_4OH：アンモニア水（1＋1），アンモニア水（1＋100）
6) チモールブル指示薬：チモールブル100 mgをアルコール100 mℓに溶解する。
7) メチルイソブチルケトン：Methyl iso−Butyl Ketone（MIBK）
8) Fe担体溶液（5 mg Fe／mℓ）：特級塩化第二鉄（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）12.1 gを塩酸（1＋1）50 mℓに溶解し水で500 mℓにする。
9) 陰イオン交換樹脂：Dowex 1×8（100〜200 mesh）をコンディショニング（Conditioning）する。
   ① 樹脂500 mℓを3ℓのビーカに入れ，2ℓの水を加えよく撹拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。
   ② 水酸化ナトリウム溶液（120 g NaOH／ℓ）を1ℓ加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。
   ③ 1ℓの水を加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。
   ④ 塩酸（1＋1）2ℓを加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

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10CV，塩酸(7+3)10CVを流す。

10) 硫酸 H_2SO_4 ：硫酸(1+19)

11) メチルオレンジ指示薬：メチルオレンジ100 mgをアルコール100 mℓに溶解する。

12) 水酸化ナトリウム溶液 NaOH：水酸化ナトリウム溶液(120g/ℓ)

器 具

1) イオン交換カラム(図1)

2) 赤外線乾燥器

3) 電着セル(図2)

4) 電着板：厚さ1 mm，直径24.5 mmのステンレス板(SUS−316)

5) 電着装置

6) シリコン半導体検出器(有効面積450 mm^2)

7) α線自動解析装置

8) 電熱器

4. 安 全

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

5. 分析操作

操 作	備 考
1) 試料1ℓを正確に，3ℓビーカに秤りとり^{232}U標準溶液0.5 mℓ，Fe担体溶液2 mℓを加える。	
2) 硝酸10 mℓを加え10〜20分間砂浴上で沸騰させる。	2) 炭酸ガスを追い出す。
3) 砂浴からおろし，メチルオレンジ2〜3滴を加えよくまぜ新しいアンモニア水を試料が黄変するまで加え中和する。	3) 炭酸ガスを含まないアンモニア水を用いる。 アンモニアガスを吹き込む方が良い。
4) 時計皿で蓋をして20分間加温し，沈殿を熟成する。	
5) 沈殿を沈降させたのち，上澄みから順次ろ紙(5A，15cmφ)でろ過する。ろ液，洗液は捨てる。	
6) 沈殿を新しく調整したアンモニア水(1+100)で洗浄する。	6) 希釈水は沸騰させ，炭酸ガスを除いた水を用いる。

操　　作	備　　考
7) 沈殿を温硝酸(1+1)で溶解し100mℓ ビーカに受ける。	7) 3ℓビーカの器壁に残った沈殿も温硝酸で溶解しろ過する。
8) 7)の溶液を蒸発乾固する。	
9) 塩酸(7+3)20mℓで加温溶解する。	
10) 放冷後，分液ロート(50mℓ)に移し，MIBK 20mℓを加え激しく振とうし，鉄抜きを行う。	
11) 水層をグラスウールフィルタでろ過して，100mℓビーカに受け蒸発乾固する。	11) MIBKはフィルタに付着する。水3mℓで2回洗浄する。
12) 過塩素酸1 mℓを加え蒸発乾固する。	12) 過塩素酸は可燃物と接触すると発火の危険があるので取扱いに注意すること。
13) 塩酸(7+3)20mℓ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1 mℓ/min以下で通す。	
15) 塩酸(7+3)10mℓずつ10回通し，カラムを洗浄する。	
16) 塩酸(1+120)を50mℓ通し，ウランを溶離する。溶出液は100mℓ ビーカに受け蒸発乾固する。	
17) 硫酸(1+19) 10mℓ加え加温溶解する。冷却後チモールブル指示薬を1滴，滴下する。	
18) チモールブルのピンク色が黄色に変色するまでよく撹拌しながらアンモニア水(1+1)を滴下する。	
19) よく撹拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸(1+19)を滴下する。ピンク色を呈したのちさらに3滴過剰に硫酸(1+19)を滴下する。	19) この操作で溶液のpHが約2となる。
20) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカを水で洗い，洗液も加える。	20) 電着セルを図2に示す。
21) 白金電極の先が電着液につかるようにし，電着装置にセットする。DC1Aで2時間以上通電する。	
22) 2滴のアンモニア水を滴下し，さらに1分間通電する。	
23) 装置からセルを外し，電解液を捨てる。セルの内側をよく洗浄したのち，電着板を取り出す。	
24) 電着板を水でよく洗い乾燥後，電熱器上で5分間電着板を焼付ける。	
25) 電着試料はシリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	25) 測定・解析は，α線自動解析装置取扱いマニュアルに従う。

6. 計　算

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

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

$$R = \frac{\dfrac{S_2}{t_s} - \dfrac{B_2}{t_b}}{\dfrac{E}{100} \cdot K} \cdot 100$$

ここで

C　：　$^{234+238}$U 放射能濃度　　(pCi／ℓ)

σC：　$^{234+238}$U 放射能濃度の誤差 (1σ)

K　：　スパイクしたU−232量　　(dpm)

σk：　スパイクしたU−232量の誤差

t_s　：　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U−234チャンネル計数値プラスU−238計数値　(counts)

S_2　：　試料測定におけるU−232チャンネル計数値　(counts)

B_1　：　B.G 測定におけるU−234チャンネル計数値プラスU−238計数値 (counts)

B_2　：　B.G 測定におけるU−232チャンネル計数値 (counts)

R　：　回収率　(%)

E　：　計数効率 (%)

W　：　供試量 (ℓ)

7. 文　献

1) 尾方　昇：海水中のウランの採取 (1)日本原子力学会 10 (12) 672−678 (1968)

2) S. B. Savvin : Analytical Use of Arsenazo Ⅲ

(1) Talanta 8 673−685 (1961)

(2) ibid 11 1−6 (1964)

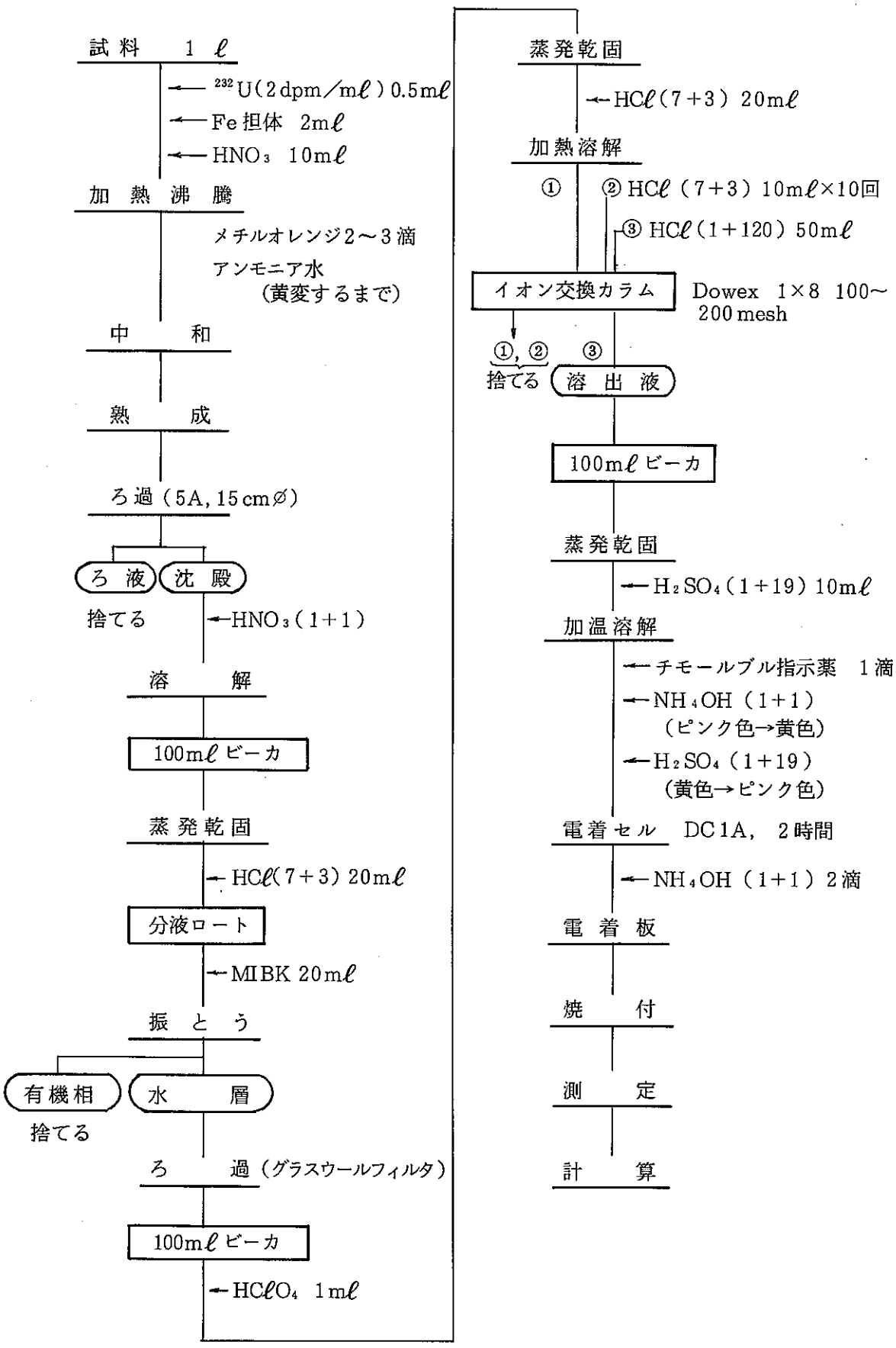
(3) ibid 11 7−19 (1964)

3) 阪上正信，市川倫夫：微量ウランのケイ光定量，分析化学 10, 645−651 (1961)

4) 赤石　準，矢部　明：固体蛍光法によるウランの定量法 JAERI−memo 3622 (1969)

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

8. 工程図


試料 1 ℓ
232U(2dpm/mℓ) 0.5mℓ
Fe担体 2mℓ
HNO3 10mℓ
加熱沸騰
メチルオレンジ2〜3滴
アンモニア水
(黄変するまで)
中和
熟成
ろ過(5A, 15cmφ)
ろ液
沈殿
捨てる
HNO3(1+1)
溶解
100mℓビーカ
蒸発乾固
HCℓ(7+3) 20mℓ
分液ロート
MIBK 20mℓ
振とう
有機相
水層
捨てる
ろ過(グラスウールフィルタ)
100mℓビーカ
HCℓO4 1mℓ
蒸発乾固
HCℓ(7+3) 20mℓ
加熱溶解
① ② HCℓ(7+3) 10mℓ×10回
③ HCℓ(1+120) 50mℓ
イオン交換カラム
Dowex 1×8 100〜200mesh
①, ②
捨てる
③
溶出液
100mℓビーカ
蒸発乾固
H2SO4(1+19) 10mℓ
加温溶解
チモールブル指示薬 1滴
NH4OH (1+1)
(ピンク色→黄色)
H2SO4 (1+19)
(黄色→ピンク色)
電着セル DC1A, 2時間
NH4OH (1+1) 2滴
電着板
焼付
測定
計算

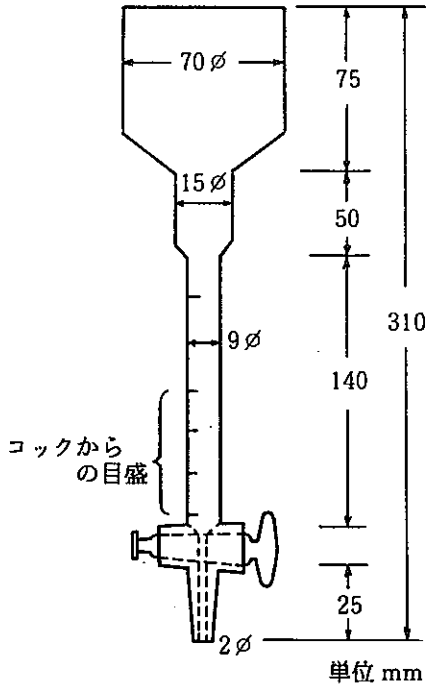


図1　イオン交換カラム

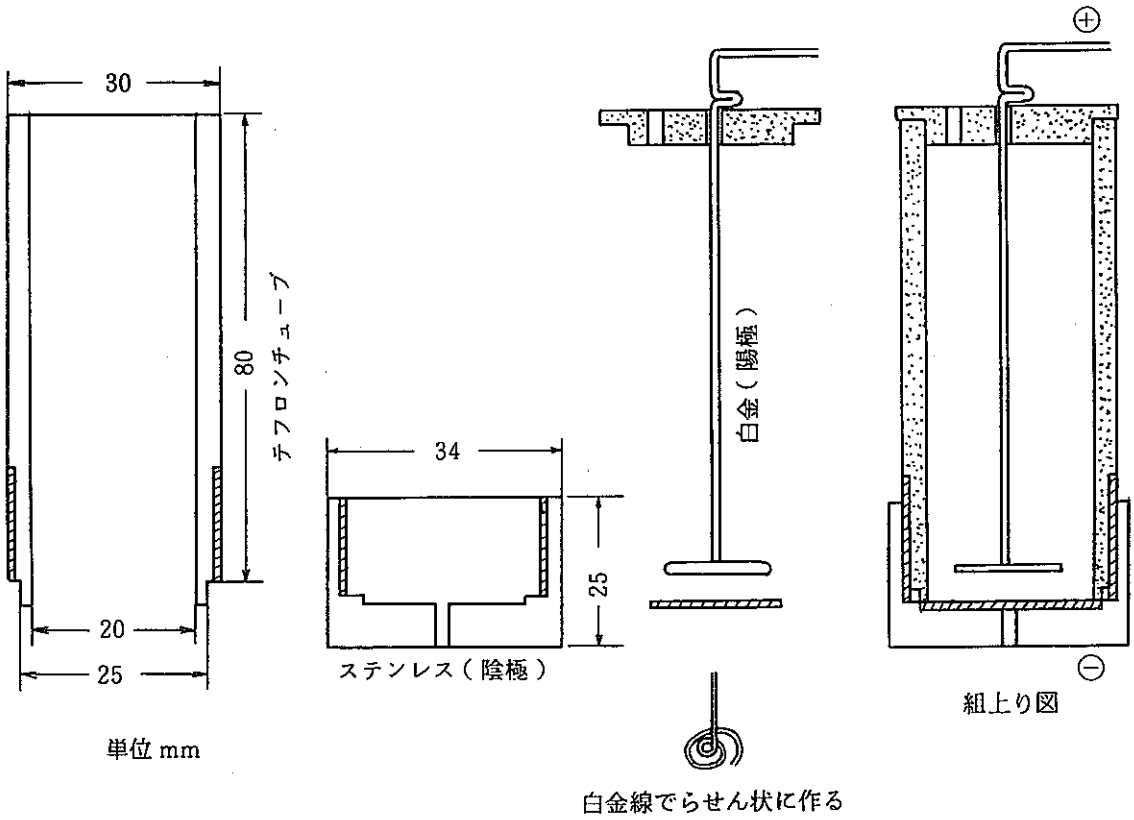


図2　電　着　セ　ル

環境試料中の安定ストロンチウムの分析法

1. 要　旨

環境試料を硝酸，過酸化水素水で湿式灰化したのち，シュウ酸塩として，Srを捕集する。ろ過後，原子吸光法により定量する。

2. 適用範囲

本法は，環境試料中に含まれる安定ストロンチウムの分析に適用する。

原子吸光分析でのストロンチウムの検出限界値は，5 mg／ℓである。

3. 試薬および装置

試　薬

1) アンモニア水　NH_4OH

2) 塩　酸　$HC\ell$

3) 硝　酸　HNO_3

4) 過酸化水素水　H_2O_2

5) シュウ酸　$H_2C_2O_4$

6) 0.1％シュウ酸アンモニウム溶液：シュウ酸アンモニウム$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 1 gを水で溶解して1,000 mℓにする。

装　置

1) 原子吸光分析装置

2) pHメータ

3) 電気炉：自動制御式1,000 ℃用

4) アスピレータ

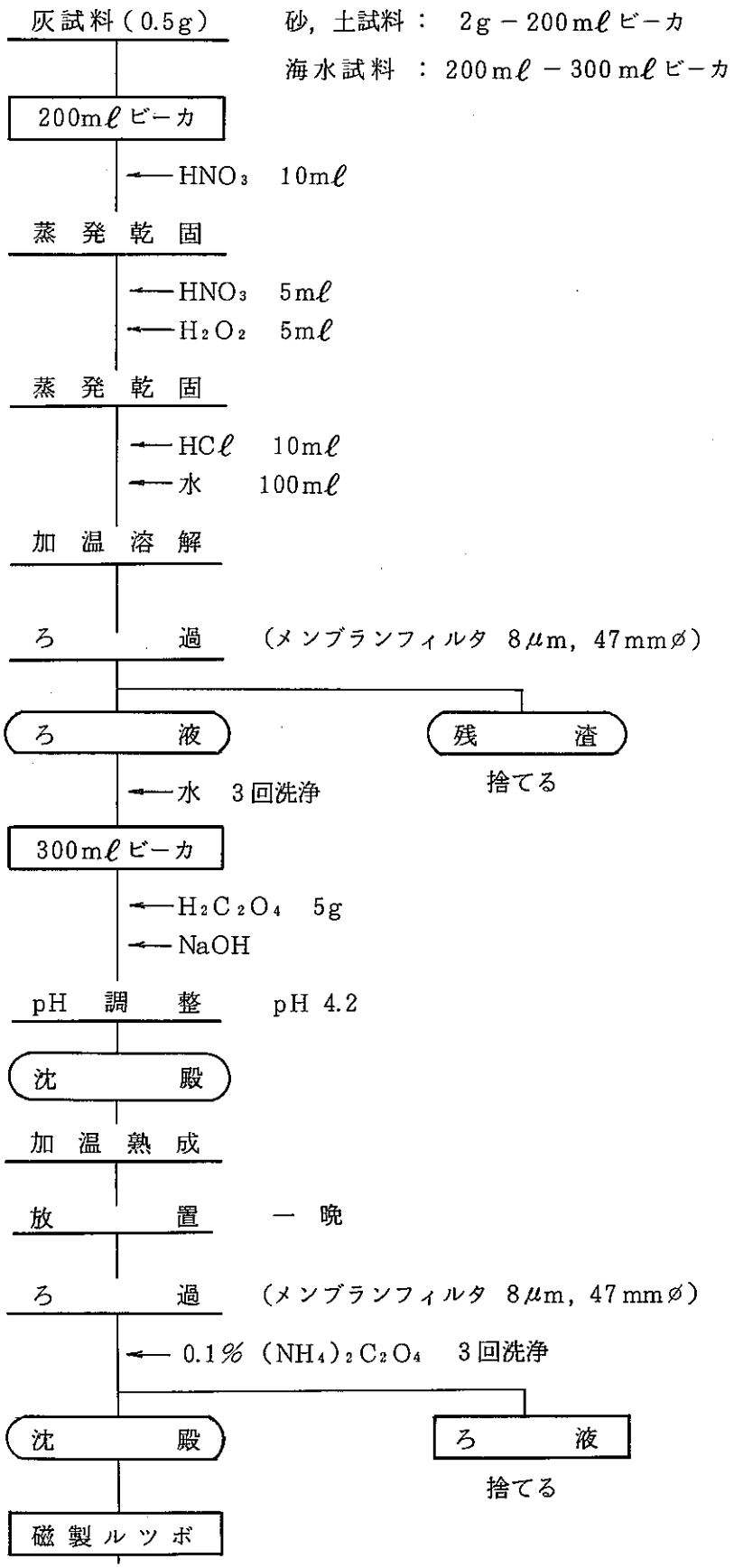
4. 安　全

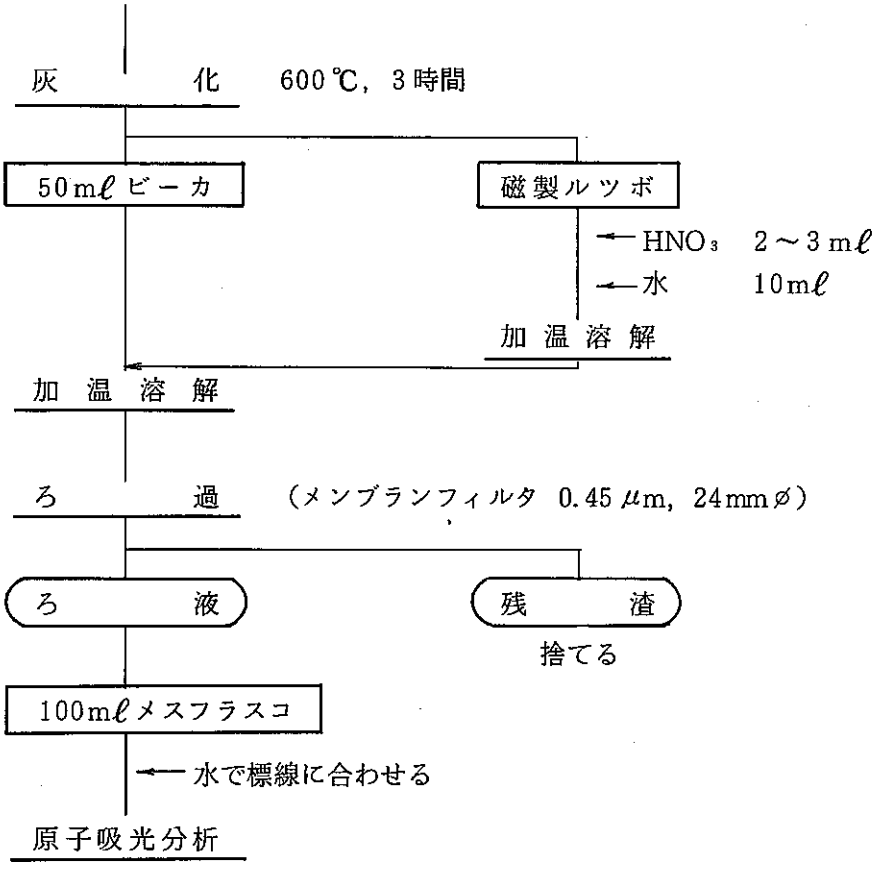
硝酸，過酸化水素水，塩酸，アンモニア水などの皮ふ，眼への飛散，または，濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 灰試料 0.5gを200mℓビーカに正確に秤りとる。	1) 砂・土試料：2gを200mℓビーカに正確に秤りとり硝酸50mℓを加え，30分煮沸後操作は5)から同じ。 海水試料：300mℓビーカに200mℓ採取。操作は6)から同じ。
2) 硝酸10mℓを少量ずつ加え，時計皿で蓋をして蒸発乾固する。	2) 泡が多量に出る時は，オケチルアルコールを数滴加えて，砂浴のすみで加熱する。
3) 硝酸5mℓ，過酸化水素水5mℓを加え，蒸発乾固する。試料が白くなるまでくり返す。	3) 硝酸は抑制剤として添加する。
4) 試料に塩酸10mℓ，水100mℓを加え加温溶解する。	
5) メンブランフィルタ(8μm，47mmφ)でろ過する。ろ液は300mℓビーカに受け，残渣は捨てる。	
6) シュウ酸5gを加え，溶解したのち，アンモニア水でpHを4.2に調整してシュウ酸塩を作り，加温熟成後，一晩放置する。	
7) 沈殿をメンブランフィイタ(8μm，47mmφ)でろ過し，0.1%シュウ酸アンモニウム溶液で3回洗浄する。ろ液，洗液は，捨てる。	
8) 沈殿をろ紙ごと磁製ルツボに移し，砂浴上で乾燥後，電気炉に入れ，600℃で3時間灰化する。	
9) 灰化試料を50mℓビーカに移し，磁製ルツボ内に硝酸2〜3mℓ，水10mℓを加え加温溶解しビーカに加える。	9) 沈殿の量に応じて硝酸の量を調整する。
10) ビーカを砂浴上にのせ，沈殿を加温溶解する。	
11) 試料をメンブランフィルタ(0.45μm，24mmφ)でろ過し，100mℓメスフラスコに受けて水で標線に合わせる。	
12) 原子吸光分析装置で定量する。	

6. 工程図


灰試料(0.5g)
砂，土試料： 2g－200mℓビーカ
海水試料 ：200mℓ－300mℓビーカ
200mℓビーカ
HNO3 10mℓ
蒸発乾固
HNO3 5mℓ
H2O2 5mℓ
蒸発乾固
HCℓ 10mℓ
水 100mℓ
加温溶解
ろ過 (メンブランフィルタ 8μm，47mmφ)
ろ液
残渣
捨てる
水 3回洗浄
300mℓビーカ
H2C2O4 5g
NaOH
pH調整 pH 4.2
沈殿
加温熟成
放置 一晩
ろ過 (メンブランフィルタ 8μm，47mmφ)
0.1% (NH4)2C2O4 3回洗浄
沈殿
ろ液
捨てる
磁製ルツボ


灰　化　600℃，3時間
50mℓビーカ
磁製ルツボ
←HNO3　2～3mℓ
←水　10mℓ
加温溶解
加温溶解
ろ　過　（メンブランフィルタ 0.45μm，24mmφ）
ろ　液
残　渣
捨てる
100mℓメスフラスコ
←水で標線に合わせる
原子吸光分析

海底土中の安定セリウムの分析法

1. 要　旨

土砂中の安定セリウムを硝酸で煮沸浸出したのち，シュウ酸塩の沈殿を生成して大部分の他元素を除き，鉄共沈およびイオン交換分離を行い，液量規正してICPで定量する。

ICPの取り扱いについては，放出管理係マニュアルに従う。

2. 適用範囲

本法は土砂中に含まれる安定セリウムの定量に適用する。

ICPでのセリウムの検出限界値は0.03 mg／ℓである。

3. 試薬および装置

試　薬

1) 硝　酸　HNO_3
2) 塩　酸　$HC\ell$
3) シュウ酸　$H_2C_2O_4$
4) シュウ酸アンモニウム　$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$
5) アンモニア水　NH_4OH
6) 過酸化水素水　H_2O_2
7) Fe担体溶液（20 mg Fe／mℓ）：塩化第二鉄（$FeC\ell_3 \cdot 6H_2O$）97 gを塩酸20 mℓと水で溶解して，1ℓにする。
8) 陰イオン交換樹脂とカラム：樹脂（Dowex 1×8 またはダイヤイオン SA #100，100～200 mesh）を水に一晩浸漬したのち，カラム（ガラス製，内径8 mm）に5 mℓをつめ，水20 mℓで洗浄し，次に塩酸10 mℓずつ2回洗浄する。

装　置

1) 誘導結合プラズマ発光分光装置（ICP）
2) pHメータ
3) 電気炉
4) ホットプレート

4. 安　全

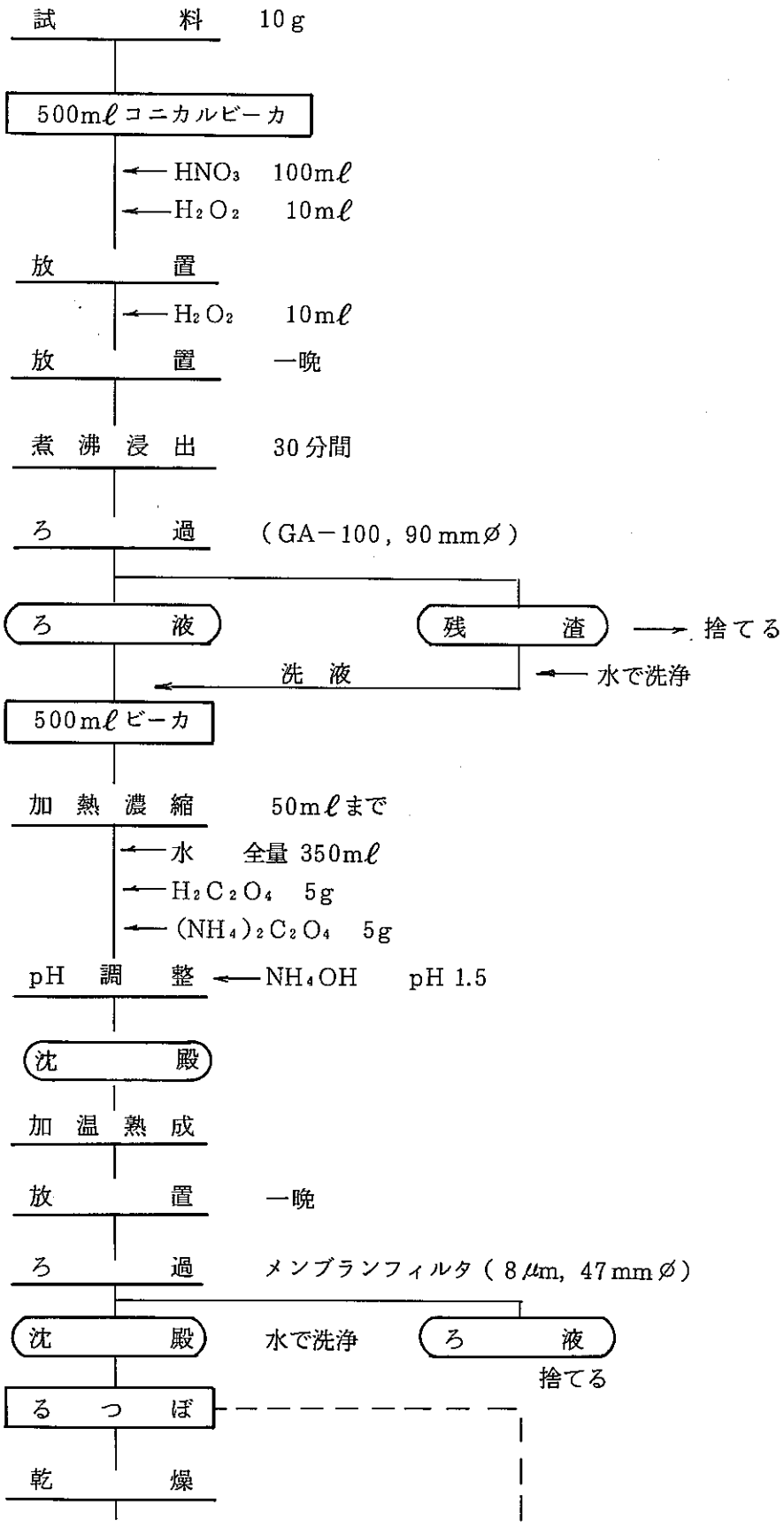
塩酸，硝酸，過酸化水素水，アンモニア水などの皮ふ，眼への飛散または濃厚ガスの吸入などがないよう注意する。

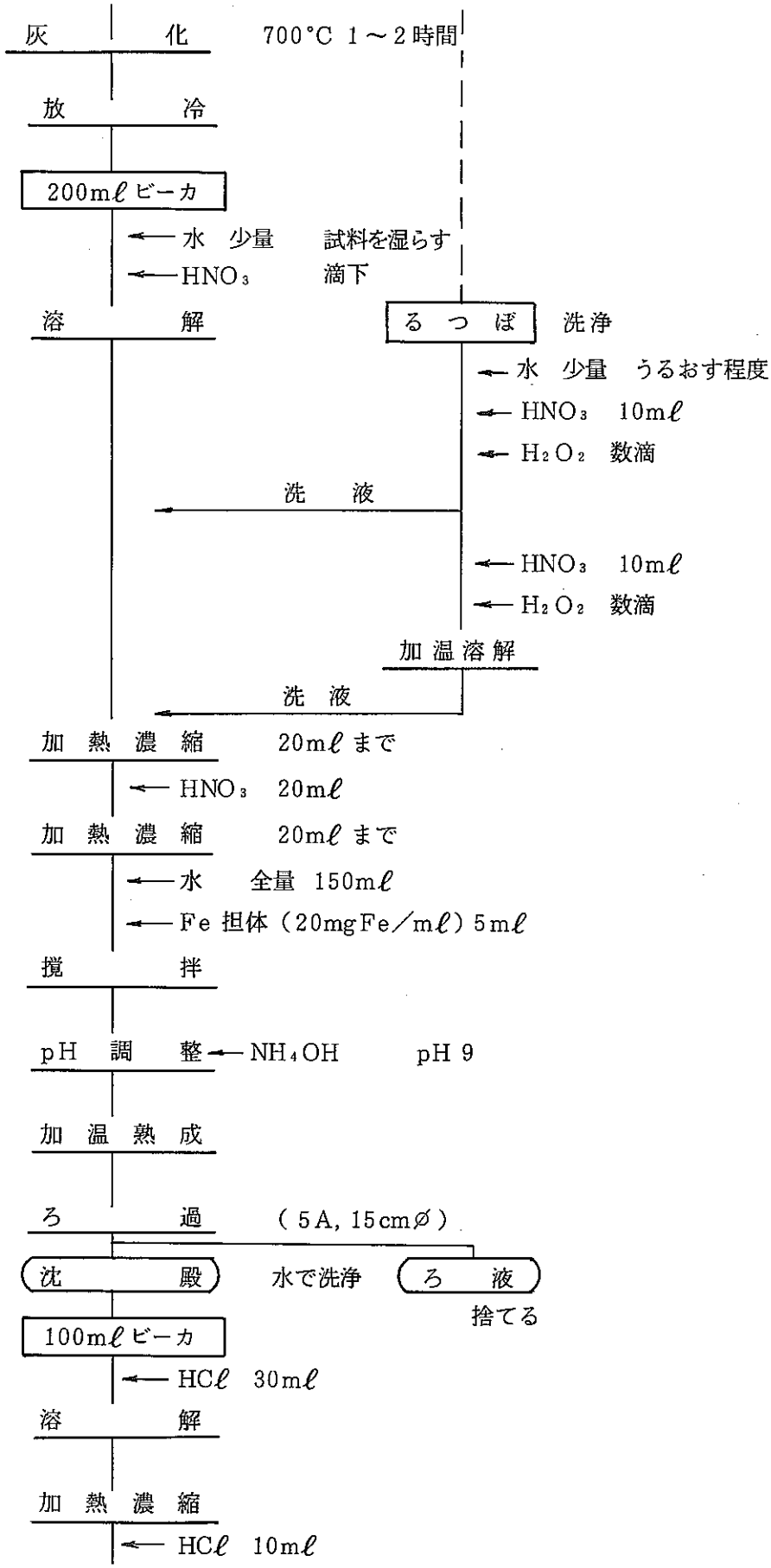
5. 分析操作

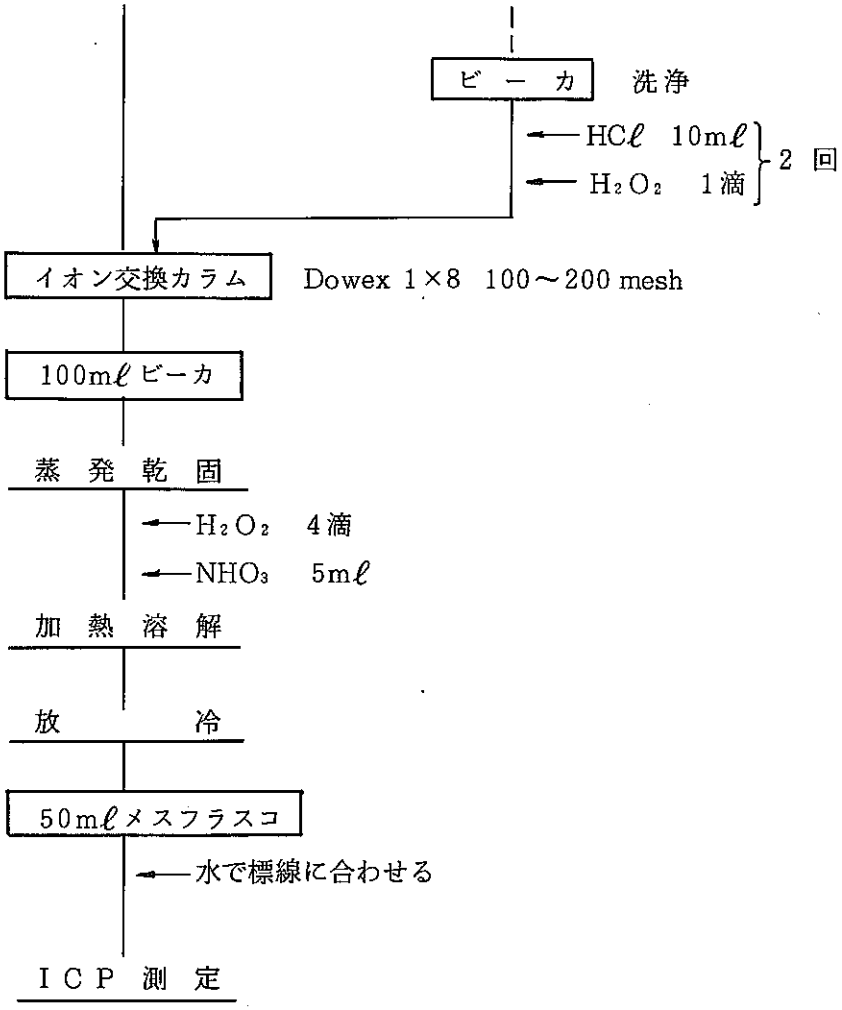
操　　作	備　　考
1) 試料10gを500mℓコニカルビーカに分取する。	
2) 硝酸100mℓと過酸化水素水10mℓを加え，軽く振るようにして撹拌したのち，しばらく放置する。	
3) 過酸化水素水10mℓを加え，軽く撹拌して一晩放置する。	3) Ceを十分浸出させるためには一晩放置することが望ましい。
4) 砂浴上で30分間煮沸浸出する。	
5) ブフナ漏斗とグラスファイバろ紙でろ過する。残渣は水で洗浄し，洗液はろ液と合わせて500mℓビーカに入れる。	5) ろ過は溶液が温かいうちにする。
6) 溶液をガラス棒で撹拌してから砂浴上で50mℓまで加熱濃縮を行う。	6) 溶液の撹拌をおこたると突沸する恐れがあるので注意する。
7) 水を加えて全量を350mℓにしたのち，シュウ酸5gとシュウ酸アンモニウム5gを加え，よく撹拌する。	
8) アンモニア水を加えて，pH 1.5に調整しシュウ酸塩の沈殿を生成する。	
9) 沈殿はホットプレート（100℃）で加温し十分に熟成させて一晩放置する。	
10) 沈殿をメンブランフィルタ（8μm，47mmφ）でろ過し，水で3回洗浄する。ろ液および洗液は捨てる。	
11) 沈殿をろ紙と共に磁製るつぼに入れ砂浴上で乾燥したのち，電気炉700℃で1～2時間焼く。	
12) 放冷後，試料をるつぼから200mℓビーカに移し水を少量加えたのち硝酸を少量ずつ滴下して溶解する。	12) 試料のほとんどが炭酸カルシウム塩であり，硝酸との反応が激しいので注意する。
13) るつぼに残った試料は，水を少量加えたのち，硝酸10mℓと過酸化水素水数滴で溶解し，操作12)のビーカに合わせる。	
14) 再びるつぼに硝酸10mℓと過酸化水素水数滴を加え，加温溶解して12)のビーカに合わせる。るつぼは水で洗浄し洗液はビーカに合わせる。	
15) 溶液を砂浴上で20mℓまで濃縮したのち，硝酸20mℓを加え，再び20mℓまで濃縮し放冷する。	15) 濃縮はビーカに時計皿をして行い，乾固させないように注意する。

操　　作	備　　考
16) 水を加え全量を150mℓにしたのち，Fe担体5mℓを加えよく撹拌する。	
17) アンモニア水を加えて，pH9に調整し水酸化物の沈殿を生成する。	
18) 沈殿は砂浴上で加温し，十分に熟成させて放冷する。	
19) 沈殿をろ紙（5A，15cmφ）でろ過し，水で3回洗浄する。ろ液，洗液は捨てる。	
20) 沈殿を塩酸30mℓで溶解し100mℓビーカに受ける。ろ紙は水で洗浄し，洗液はビーカに合わせる。	
21) 溶液を砂浴上で20mℓまで濃縮したのち，塩酸10mℓを加える。	
22) あらかじめ塩酸で調製してある陰イオン交換カラムに溶液を通し，流出液を別の100mℓビーカに受ける。 ビーカは塩酸10mℓと過酸化水素水1滴を加えて洗浄し，イオン交換カラムに入れる。洗浄操作は2回行う。	
23) 流出液を砂浴上で蒸発乾固する。	
24) 過酸化水素水4滴と硝酸10mℓを加えて蒸発乾固し，有機物を分解する。 操作は3回行い，完全に有機物を分解する。	24) 過酸化水素水はビーカが冷えるのをまってから滴下する。
25) 過酸化水素水4滴と硝酸5mℓを加え，加温して完全に溶解したのち放冷する。	25) 溶けないときはさらに過酸化水素水を追加する。
26) 溶液を50mℓメスフラスコに移し，水で液量規正を行う。	
27) 放出管理係に所定の伝票により，ICPによるセリウムの定量を依頼する。	
28) 測定結果から試料当たりのセリウムの量を求める。	

6. 工程図


試料 10g
500mℓコニカルビーカ
HNO3 100mℓ
H2O2 10mℓ
放置
H2O2 10mℓ
放置 一晩
煮沸浸出 30分間
ろ過 (GA-100, 90mmØ)
ろ液
残渣
捨てる
洗液
水で洗浄
500mℓビーカ
加熱濃縮 50mℓまで
水 全量 350mℓ
H2C2O4 5g
(NH4)2C2O4 5g
pH調整
NH4OH pH 1.5
沈殿
加温熟成
放置 一晩
ろ過 メンブランフィルタ (8μm, 47mmØ)
沈殿
水で洗浄
ろ液
捨てる
るつぼ
乾燥


灰　化
700°C 1～2時間
放　冷
200mℓビーカ
← 水 少量
試料を湿らす
← HNO₃
滴下
溶　解
るつぼ
洗浄
← 水 少量 うるおす程度
← HNO₃ 10mℓ
← H₂O₂ 数滴
洗　液
← HNO₃ 10mℓ
← H₂O₂ 数滴
加温溶解
洗　液
加熱濃縮
20mℓまで
← HNO₃ 20mℓ
加熱濃縮
20mℓまで
← 水 全量 150mℓ
← Fe 担体 (20mgFe/mℓ) 5mℓ
撹　拌
pH 調　整
← NH₄OH
pH 9
加温熟成
ろ　過
(5A, 15cmφ)
沈　殿
水で洗浄
ろ　液
捨てる
100mℓビーカ
← HCℓ 30mℓ
溶　解
加熱濃縮
← HCℓ 10mℓ


ビーカ
洗浄
HCℓ 10mℓ
H₂O₂ 1滴
2 回
イオン交換カラム
Dowex 1×8 100～200 mesh
100mℓビーカ
蒸発乾固
H₂O₂ 4滴
NHO₃ 5mℓ
加熱溶解
放冷
50mℓメスフラスコ
水で標線に合わせる
ICP 測定

機 器 分 析

Ge(Li)検出器を用いたγ線スペクトロメトリ(自動解析法)

1. 要　旨 …… 機− 2
2. 適用範囲 …… 機− 2
3. 装置の仕様 …… 機− 2
4. 安　全 …… 機− 4
5. 操　作 …… 機− 7
5−1　システム起動 …… 機− 7
5−1−1　システム立上げ …… 機− 7
5−1−2　CPUの起動 …… 機− 7
5−2　MCAの操作 …… 機− 8
5−2−1　ADCの設定 …… 機− 8
5−2−2　MEMORYの設定 …… 機− 9
5−2−3　測定時間の設定 …… 機−10
5−2−4　CRT表示，日付，時間の設定 …… 機−10
5−2−5　データ転送(REMOTEの設定) …… 機−11
5−3　環境試料の測定と解析 …… 機−12
5−3−1　測　定 …… 機−12
5−3−2　データ転送，解析 …… 機−13
5−4　エネルギー校正，効率校正，B.G測定 …… 機−16
5−4−1　エネルギー校正 …… 機−16
5−4−2　効率校正 …… 機−18
5−4−3　B.G測定 …… 機−22
5−5　フロッピーディスケットのフォーマッティングとイニシャライズ …… 機−23
5−6　スペクトランプログラム …… 機−25
6. 計　算 …… 機−26
6−1　ピーク中心チャンネルの計算 …… 機−26
6−2　ピーク面積の計算 …… 機−27
7. 文　献 …… 機−30
8. 点　検 …… 機−30
9. スペクトランプログラム実行例 …… 機−31

1. 要 旨

Ge(Li)検出器およびγ線自動解析装置を用いたγ線放出核種の検出定量法について述べる。

2. 適用範囲

本法は，環境試料中のγ線放出核種を測定するために用いる自動解析装置の取扱い方法について適用する。

表 1 検出目標値一覧

試料	供試量	単位	^{54}Mn	^{60}Co	^{95}Zr	^{95}Nb	^{106}Ru	^{144}Ce	^{131}I	^{134}Cs	^{137}Cs
ダスト	～10^4 m^3	pCi／cm^3									1×10^{-9}
海水	20 ℓ	pCi／ℓ	0.5	0.5	1.0	0.5	1.5	1.5		0.2	0.1
農産物（ジュース）	～3kg・生	pCi／kg・生							30		
土壌・海底土	1kg・乾	pCi／kg・乾	30	30	50	25	300	300		30	20
牛乳	3 ℓ	pCi／ℓ							5		
海産物・農産物	～8kg・生	pCi／kg・生	6	6	10	5	15	15		5	3

3. 装置の仕様

Detector / system	No. 1 GM.X	No. 2 Ge(Li)	No. 3 Pure Ge	No. 4 Ge(Li) twin
〔しゃへい体〕				
鉛	50 mm	70 mm	———	120 mm
鉄	90 mm	50 mm	200 mm	
カドミウム	———	———	———	1 mm
銅	———	———	———	0.5 mm
透明アクリル	5 mm	5 mm	5 mm	5 mm
〔検出器〕				
MODEL	GEM−25195	AL−300	1013−32360−S	8511−2521−S
FWHM	1.97 keV at 1332 keV	2.2 keV at 1332 keV		A = 2.2 keV B = 2.7 keV A+B = 2.4 keV at 1332 keV
Relative efficiency	35 %	25 %	———	A = 24 % B = 26 % A + B = 50 %

〔高圧電源〕					
MODEL	ORTEC 459	ORTEC 459	ORTEC 459	ORTEC 459	
Out put	0～±5 KV	0～±5 KV	0～±5 KV	0～±5 KV	
Biasvolt	POS 3500 V	POS 4000 V	NEG 1000 V	A：POS 4000 V B：POS 3500 V	
〔比例増幅器〕					
MODEL	ORTEC 571	ORTEC 571	ORTEC 571	ORTEC 472 A	
				A	B
Coarse Gain	20	20	50	20	20
Fine Gain	1.149	1.064	0.540	1.147	1.150
Input Mode	POS	POS	NEG	NEG	NEG
Shaping Time	6.0 μsec	2.0 μsec	6.0 μsec	2.0 μsec	3.0 μsec
Out put Mode	Unipolar	Unipolar	Unipolar	Unipolar	Unipolar
〔アナログデジタル変換器〕	CANBERRA	CANBERRA	CANBERRA	CANBERRA	
MODEL	8621	8621	8621	8621	
GATE	ANTI	ANTI	ANTI	ANTI	
SCA	LLD：0.10 ULD：10.0	LLD：0.20 ULD：10.0	LLD：0.16 ULD：10.0	LLD：0.16 ULD：10.0	
ADC BASELINE	4.69	4.89	4.66	4.47	
UNI OUT	ADC IN	ADC IN	ADC IN	ADC IN	
多重波高分析装置	CANBERRA. S−80 8605型(MCA) 16384 チャネル MEMORY：16 KMOS メモリ, $2^{20}-1$ count／ch CRT：12″サイクルタイム 660 n sec CRT 表示：ログ, リニア, スクウエアルート表示 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 指定チャネルのカウント数 指定メモリ領域のカウント数 任意チャネルのオバーフロ メモリ領域, 軸スケール, カウントレート ADC の DEAD TIME, 年・月・日				

ADC 収納拡張シャーシ	MODEL：CANBERRA 8683
X−Yインターフェース	MODEL：CANBERRA 8671 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 BAUD
シリアルインターフェース	MODEL：CANBERRA 5711V DL11 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	MODEL：DEC PDP 11／03 5700 LX メモリ容量：64KB 組込機能：電源遮断再起能 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	MODEL：DEC 5609V RX 211 ディスケットメモリ：512 KB 方式 ：デュアルドライブ方式
カートリッジディスク	MODEL：DEC 5707V RLV 11 ディスケットメモリ：5.0 MB 方式 ：MFM
ディックライタ	MODEL：DEC LA 36 印字速度：30 channel／sec
装置収納キャビネット	MODEL：5000 5005システム パワーユニット CPU, FD, CD, ADC, S−80プロセッサを収納

4. 安　全

1）電源電圧のコード接続には充分注意すること。

2）高圧電源を上げる際はゆっくりダイヤルを回すこと。

3）停電時には，メインスイッチおよび各機器のスイッチをoffにする。復帰後，5−1−1，5−1−2の手順でシステムを立上げる。

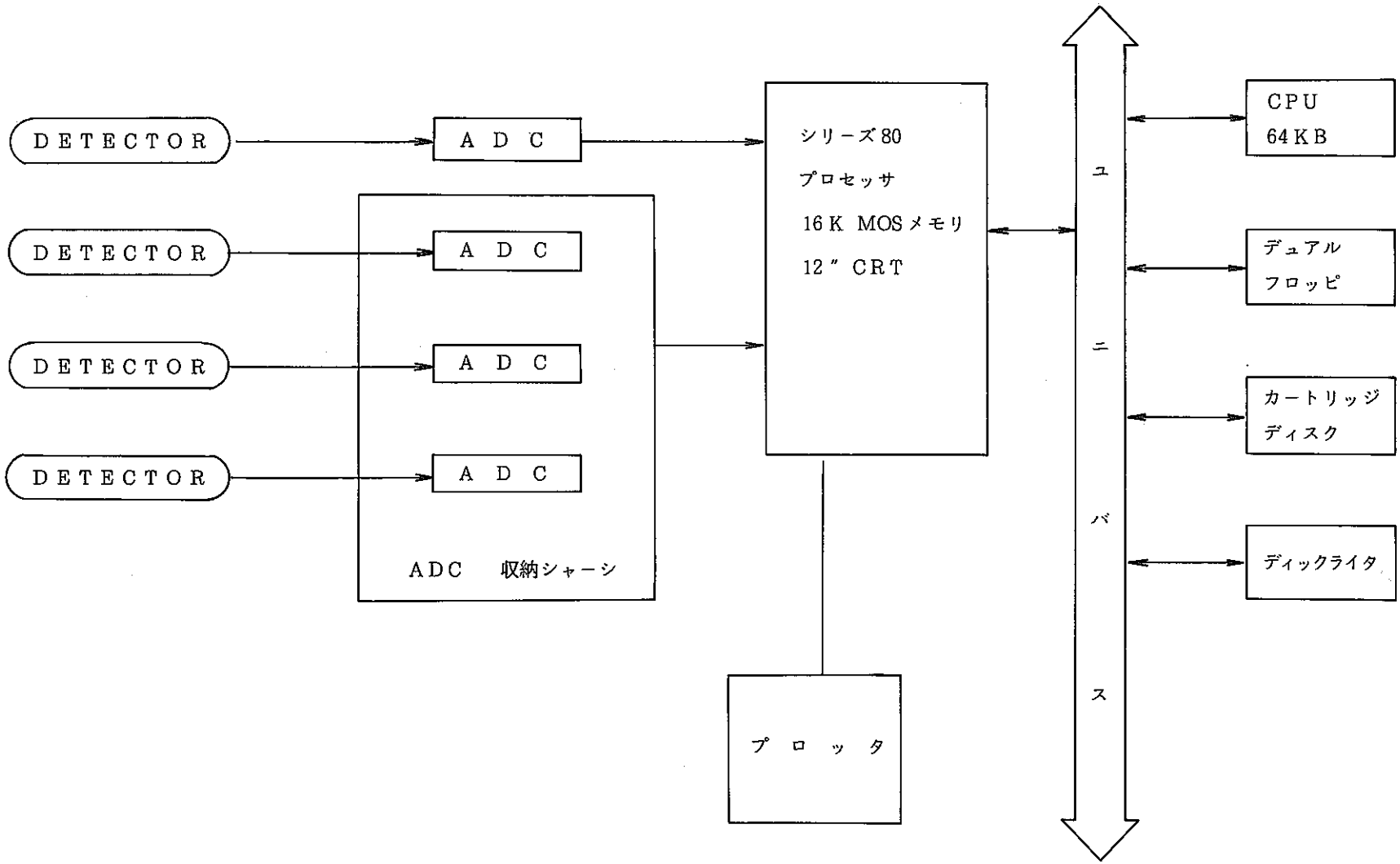


図1　γ線自動解析装置概念図

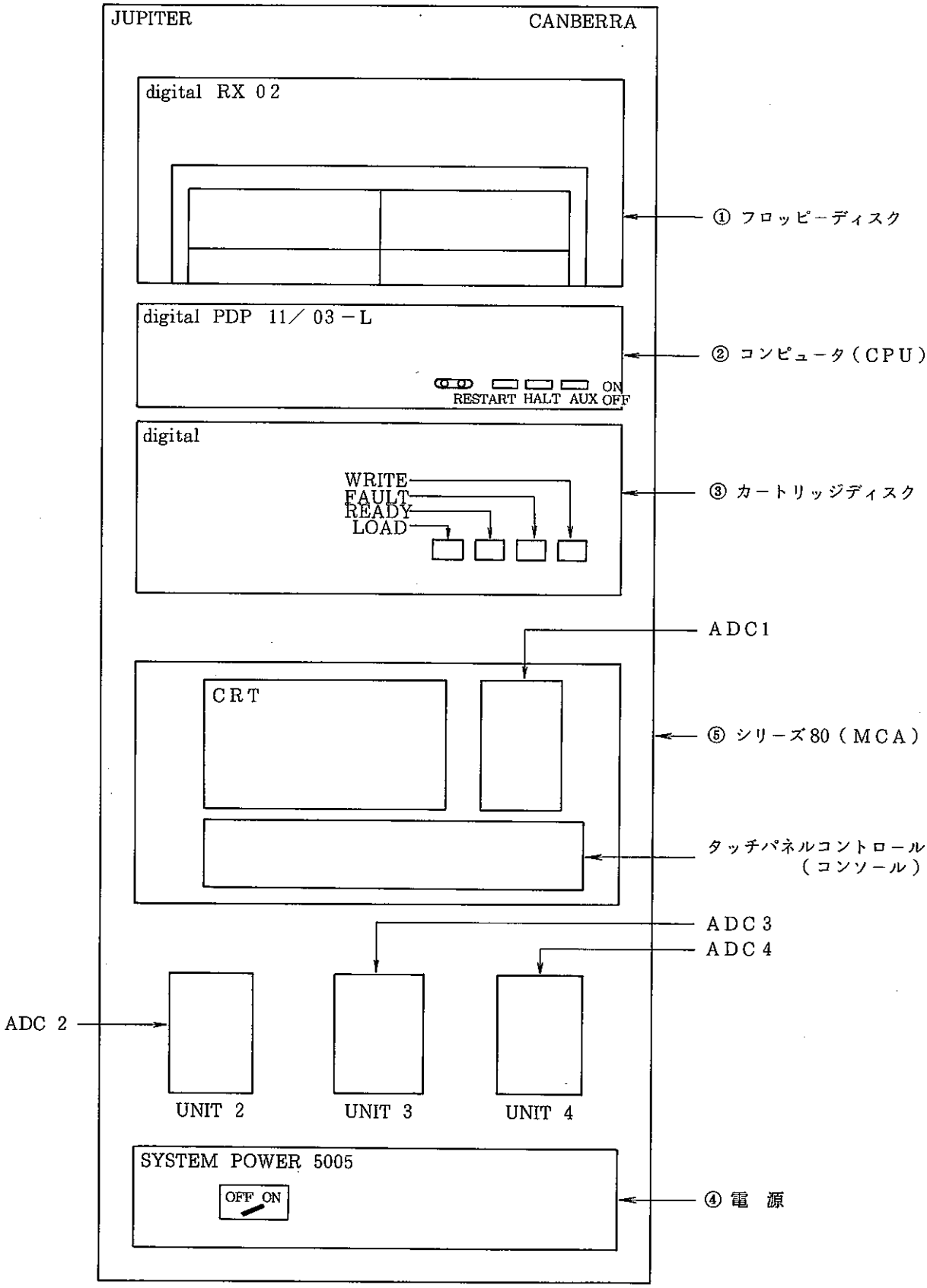


図2 ジュピター装置外観

5. 操　作

5－1　システムの起動

5－1－1　システム立上げ

操　　作	備　　考
1) 図－1，図－2に従いシステムが結線されていることを確認したのち，安定化電源をONにする。	1) 通常システムは，常に通電している。
2) メインスイッチをONにする。	2) 図2のキャビネット後面下部に電源スイッチがある。
3) コンピュータPDP 11／03(以下CPUと記す)，多重波高分析器(以下MCAと記す)，デュアルフロッピーディスク(以下FDと記す)，カートリッジディスク(以下CDと記す)，ビン電源のスイッチをONにする。	3) CPU(図2②)，FD(図2①)，CD(図2③)，は背面に電源スイッチがある。ビン電源は前面右側にスイッチがある。
4) プリンタは使用時に電源を入れる。	

5－1－2　CPUの起動

操　　作	備　　考
1) CDのLOADボタンを押す。	1) READYランプが点灯してから次の操作に移る。
2) プリンタのスイッチをONにする。	
3) CPUの RESTART スイッチを上げ，RUN のランプがついたことを確認する。	3) HALTスイッチが上になっており，AUXスイッチがONになっていることを確認してから操作する。
4) プリンタに右記がプリントアウトされる。DLと入力し RETURN キーを押す。	4)　28 START ? DL ↲ タイプミスした時は DELETE キーを押し入力し直す。
5) プリンタに右記がプリントアウトされ，入力待ちの状態となる。・印の後に DATE dd-mmm-yy と現在の日付を入力し RETURN キー押す。	5) RT－11SJ(S)VO 3B－00D ・LOAD DY ・DATE dd-mmm-yy ↲
6) 右記のように・印がプリントアウトされたのち TIME hh:mm と現在の時刻を入力し RETURN キーを押す。	6) ・TIME hh：mm ↲
7) 右記のように・印がプリントアウトしてくるので R CLASS と入力し RETURN キーを押す。	7) ・R CLASS ↲

操　　作	備　　考
8) 右記のように＊（アスタリスク）がプリントアウトされたことを確認する。	8) CLASS VO 4．24 − RT 16 − NOV − 77 ＊

5 − 2　MCA の操作

5 − 2 − 1　ADC の設定

操　　作	備　　考
1) MCA のコンソール左下の Graticule•Intensity ボリュームで画面の明るさを調整する。	1) ADC＃1 はすでに設定されているのでここでは ADC＃2, 3, 4 について述べる。
2) FUNCTION ロータリースイッチを ADC の位置にし，SELECT キーを押す。	2) SELECT キーを押すと，その時点での ADC の設定が CRT に表示される。
3) 「2」と押して STORE キーを押すと右記のように表示する。NO キーを押して＊（アスタリスク）を MODE の頭に移動する。	3) ＊ ADC＃2 MODE UNAS x = YES キーを押すと CRT の表示は消える。
4) YES キーを押すと＊は UNAS の頭に移動するので NO キーを押して PHA ＋の頭に＊を移動する。再び YES キーを押して PHA モードの指定は終了。	4) PHA モードの指定をする。
5) ＊は MEMORY の頭に移動しているので MEM•ORY の設定を行なう。「x =」の後に「17 − 32」と押し STORE キーを押しさらに YES キーを押す。以上で MEMORY の設定は終了。	5) MEMORY の指定をする。 ADC＃3, 4 の MEMORY は，「33 − 48」，「49 − 64」である。ただし ADC＃3 は通常，低エネルギーを測定しているため「33 − 40」で使用している。
6) REMOTE ? と表示されるので NO キーを押す。以上で ADC＃2 の設定は終了。さらに続けて ADC＃3 および 4 の ADC を設定する。	6) REMOTE は，MCA データの転送解析時に使用する。ADC＃3, 4 の設定は，操作 3) から行ない，入力の変わる部分は操作 3) での「2」を「3」および「4」とし，MEMORY については，操作 5) での備考に述べたとおりとする。

CRT表示（ADC設定前操作2.実行）

＊ADC＃　1
MODE　PHA＋
MEMORY＝B（01－16）〔4K〕　GAIN＝4K　OFFSET＝0

CRT表示（ADC設定後操作2.実行）

＊ADC＃　2
MODE　PHA＋
MEMORY＝B（17－32）〔4K〕　GAIN＝4K　OFFSET＝0

5－2－2　MEMORYの設定

操　　作	備　　考
1) FUNCTION ロータリースイッチをMEMORYの位置にし，SELECT キーを押す。 2) CRT上にMEMORYの設定が表示される。下段が＃1B（1－16），＃2B（17－32），＃3B（33－42），＃4B（49－64）と表示されていることを確設する。 3) ＊は5Bの位置にある。NO キーを3回押し8Bの頭に移動させ「1－64」と押し YES キーを押す。これによりUNIT＃8が使用可能となる。	2) 1台のADCに対するMEMORY領域は4K（4096 ch）である。 3) この操作で，FUNCTION ロータリースイッチが STATUS の時 SELECT キー，「8」，STORE キーと押すことにより全検出器（4台）のγ線スペクトルをCRTに表示できる。

CRT表示（MEMORY設定前操作1.実行）

UNIT＝＊＃5B（17－32）　＃6B（00－00）　＃7B（00－00）　＃8B（00－00）
UNIT＝　＃1B（01－16）　＃2B（17－32）　＃3B（33－40）　＃4B（49－64）
X＝01－64　　OK？

CRT表示（MEMORY設定後操作1.実行）

UNIT＝＊＃5B（17－32）　＃8B（00－00）　＃7B（00－00）　＃8B（01－64）
UNIT＝　＃1B（01－16）　＃2B（17－32）　＃3B（33－40）　＃4B（49－64）
X＝　　OK？

5－2－3　測定時間の設定

操　　作	備　　考
1) FUNCTION ロータリースイッチをSTATUSの位置にし，SELECT キーを押す。「x＝」の後に測定に使用する検出器のUNIT番号を押しSTORE キーを押して YES キーを押す。ここではUNIT 1について述べるので「x＝」の後に「1」と押す。 2) FUNCTION ロータリースイッチをPRESETの位置にし，SELECT キーを押すと右記のように表示する。 3) NO キーを押して＊を「LIVE TIME」の頭に移動する。 4) 測定に必要な時間（秒）を「x＝」の後に押し STORE キーを押して YES キーを2回押す。 以上で№－1の検出器に対する測定時間の設定終了。他の検出器に対するUNITについても同様に行なう。	1) №1の検出器で測定する際のUNIT番号は「1」，№－2, 3, 4 の検出器のUNIT番号は，それぞれ「2」，「3」，「4」であり測定に使用する検出器に対するUNIT番号を押す。 2) ＊ADC＃1 LIVE TIME＝××××sec NO COMP PRESET X＝　　OK？

CRT表示（操作2.実行）

＊ADC＃1
LIVE TIME＝　　200000 SEC
NO COMP PRESET
X＝80000　　OK？

5－2－4　CRT表示，日付，時間の設定

操　　作	備　　考
〔CRT表示〕 1) FUNCTION ロータリースイッチを STATUSの位置にし，SELECT キーを押す。 2) ＊がCRTの位置にあることを確認する。表示させたいメモリ領域を打ち込む。STORE キーを押す。指定したメモリ領域がCRT上に表示されたのち，YES キーを押す。この操作でCRT表示切換	1) SELECT キーを押す時点でのCRT表示のメモリ領域が表示される。また，日時，時間も表示される。 2) 「1」，STORE YES と押せば，ADC＃1のデータが表示される。ADC＃2, 3, 4についても同様。全体を表示させる場合は「8」STORE YES と

操　　作	備　　考
えは終了。 〔時間および日付の設定〕 3) SELECT キー，NO キーを押して＊をTIMEの位置に移動し，正確な時間を打込む。NO キーを押して＊をDATEの位置に移動し現在の日付を打ち込む。	押す。操作5－2－2参照。 3) MCA起動直後に操作する。時間は，hh・mm，日付はdd・mm・yyの形で数字で入力する。

CRT表示（MCA起動直後操作3.実行）

CRT＝(01－16)〔4K〕OF 〔16K〕 ＊TIME＝00：02 DATE＝26 JAN 80
ACQ DEVICES #1. PHA＋ #2. UNAS #3. UNAS #4. UNAS
I／O DEVICES #1 TTY #2 TML #5 X－Y #9 GRA
X＝11. 22 OK？

CRT表示（設定終了後操作1.実行）

＊CRT＝(01－16)〔4K〕 OF〔16K〕 TIME＝15：03 DATE＝23 OCT 85
ACQ DEVICES #1. PHA＋ #2. PHA＋ #3. PHA＋ #4. PHA＋
I／O DEVICES #1 TTY #2 TML #5 X－Y #9 GRA
X＝1.1 OK？

5－2－5 データ転送（REMOTEの設定）

操　　作	備　　考
1) FUNCTION ロータリースイッチをSTATUSの位置に設定する。 2) SELECT キーを押して，解析するUNIT番号を「x＝」の後に打ち込み STORE キーを押し，YES キーを押す。 3) FUNCTION ロータリースイッチをADCの位置に設定し，SELECT キーを押す。NO キーを押し，YES キーを2回押す。 4) REMOTE？と表示されるので YES キーを押す。	1) この操作は測定終了後，MCA データの転送解析時に行なう。 4) REMOTE設定終了後，MCA データの転送と，オンライン解析が可能となる。

操　　作	備　　考
5) MCAデータ転送終了後，操作3)を再度行なう。REMOTE？と表示されたら NO キーを押す。	5) REMOTEを解除しないと測定時間の変更ができない。

CRT表示（操作4.実行）

＊ADC＃ 4
MODE＝ UNAS ＊PHA＋ PHA− LIST
＊MEMORY＝〔49−64〕〔4K〕 GAIN＝4K OFFSET＝0
REMOTE？ OK？

5−3 環境試料の測定と解析

5−3−1 測　定

操　　作	備　　考
1) 試料を検出器の上にセットする。	1) No−4の検出器については専用のアダプタに入れてセットする。
2) 遮へい体を完全に閉める。	
3) 測定に使用するUNITをCRT上に表示する。	3) ADCにREMOTEが設定されていないことを確認する。
4) CLEAR キー，DATA キーを同時に押し前のデータを消去する。	4) CRTに表示されている領域のみが消去される。
5) FUNCTION ロータリースイッチをPRESETの位置にして SELECT キーを押すと右記のように表示する。	5) ＊ADC＃1 LIVE TIME＝××××　sec NO COMP PRESET X No. OK？ 操作5−2−3参照
6) NO キーを押して＊をLIVE TIMEの頭に移動する。	
7) 測定に必要な時間（秒）を「x＝」の後に入れて STORE キーを押し YES キーを2回押す。	7) 他のUNITについて測定する場合も，操作3)から同様に行なう。
8) COLLECT キーを押すと右記のように表示する。	8) ADC＃1，START？
9) YES キーを押すと COLLECT キーとADCのACTIVEが点灯し測定が始まる。	

5－3－2　データ転送・解析

操　　作	備　　考
1) 測定終了後 FUNCTION ロータリースイッチをSTATUSの位置にする。	
2) SELECT キーを押し，解析するUNIT番号を「x＝」の後に入れ STORE キーを押して YES キーを押す。 転送する検出器のγスペクトルがCRTに表示される。	2) データ転送は各検出器ごとに行なう。
3) FUNCTION ロータリースイッチを ADCの位置にし SELECT キーを押す。	3) ADCのパラメータがCRT上部に表示される。 操作5－2－5参照。
4) NO キーを押したのち，YES キーを2回押す。	
5) REMOTE？と表示されるので YES キーを押す。	
6) CPUが起動していることを確認し，以下プリンタのキーボード操作により入力する。	6) 起動していない場合は，操作5－1－2を行なう。
7) プリンタに＊が出力されていることを確認する。	
8) フォーマットされたフロッピーディケットをフロッピーディスクのDY 0かDY 1に入れる。	
9) ＊の後にRUN MAKEFLと入力する。以下対話形式で入力する。 ＊RUN MAKEFL ↲ BACKGROUND DATA FILE？ N ↲	9) MAKEFLは，デバイス機器ファイル名の登録および新データファイルの作成に使用する。 この操作例ではすでに登録済のファイルをDY 0に入れて行なっている。
① ROUTINE TO SETUP DATA FILE NAMES USE DEFAULT FILE DEVICE DY 1？ N ↲	① デバイスの設定
② TYPE DESIRED DEVICE NAME：DY 0 ↲	② テバイスをDY 0に指定
③ USE DEFAULT FILE NAME MSPEC? N ↲	③ ファイル名の指定
④ TYPE FILE NAME：SS 12 ↲	④ ファイル名をSS 12と指定
⑤ CREATE A NEW DATA FILE？N ↲	⑤ 新データファイルの作成以外は N 又は NO と入力する。 操作5－5参照
10) ＊がプリントされたらRUN PUTMCAと入力	10) PUTMCAは，データ転送プログラ

操　　作	備　　考
する。以下No.1検出器，スペクトルインデックス1を例に示す。	ムである。
＊RUN PUTMCA ↲	
① BACKGROUND SPECTRUM？ N ↲	① B.Gスペクトル以外はNと入力する。（Yと入力するとカートリッジディスク中のBSPEC. CDFに転送される。）
② SPECTRUM INDEX：1 ↲	② ファイルのインデックスNo.
③ MEMORY REGION：FULL ↲	③ データ転送領域の指定。スペクトル全体を転送する場合は，FULLとする。
④ NUMBER OF CHANNELS：4096 ↲	④ MCAチャネル数
⑤ DETECTOR：1 ↲	⑤ 検出器No.
⑥ GEOMETRY：1 ↲	⑥ ジオメトリ（効率テーブル）No.，表2参照
⑦ DECAY TIME（MIN）：36000 ↲	⑦ 試料採取から測定開始までの時間(分)
⑧ SAMPLE NUMBER：LFD－25 ↲	⑧ 試料番号（23文字以内で入力する。）
⑨ SAMPLE DESCRIPTION：31 VESSEL ↲	⑨ 試料形状（35文字以内で入力する。）
⑩ SAMPLING POINT：ST－1 ↲	⑩ 採取地点（23文字以内で入力する。）
⑪ DATE SAMPLED：86. 1. 10 ↲	⑪ 採取日（23文字以内で入力する。）
⑫ SAMPLE MASS：1 ↲	⑫ 供試料
⑬ MASS UNIT：S ↲	⑬ 供試料単位
11) ＊がプリントアウトされMCAからディスケットへのデータ転送が終了する。	11) 転送時間は，4Kデータの場合約3分
12) ＊の後にRUN PNCと入力する。下記に従って入力する。以下スペクトルインデックスNo.5について例を示す。	12) PNCはデータ解析プログラムである。
＊RUN PNC ↲	
① SPECTRUM INDX（1－20）：5	① 解析するインデックスNo.
② LIBRARY（1－5）：1 ↲	② 核種の指定ライブラリがあらかじめ登録されている。
③ SUBTRUCT BG DATA？：Y ↲	③ バックグランドの差し引きを行う場合はYと入力する。（バックグランドスペクトルを事前に解析しておく。操作5－4－3参照）
13) 解析結果の出力用紙は，ファイルにはさんで保存する。	

```
*RUN PNC

SPECTRUM INDEX (1-20):  10 ↵
LIBRARY (1-5):  1

SUBTRUCT B.G. DATA ?  Y  ↵

.......................................................

SAMPLE NUMBER:  MSH-121
SAMPLE DESCRIPTION:  01-3 VESSEL
SAMPLE MASS:   8134.3600      (G.F)
SAMPLING POINT:  OHARAI
DATE SAMPLED:  86.1/10
.......................................................

DETECTOR:   1
GEOMETRY:   4
DATE COLLECTED:  86.01.27
COLLECT TIME (SEC):       80001
DECAY TIME (MIN):   21600.000
.......................................................

BACKGROUND COUNT SUBTRUCTED !!!
```

ISOTOPE	CPS	SIGMA	BG(CPS)	SIGMA	EFF(%)	NET	SIGMA	PCI/S/G.F		
CO-60	9.544E-04	6.941E-04	0.00	0.00	0.8086	9.544E-04	6.941E-04	3.94326E-04	2.86772E-04	DOUBLET?
ZR-95	3.875E-04	7.520E-04	0.00	0.00	1.4275	3.875E-04	7.520E-04	1.93422E-04	3.75390E-04	DOUBLET?
NB-95	1.019E-03	8.245E-04	0.00	0.00	1.4113	1.019E-03	8.245E-04	3.23035E-04	2.61445E-04	DOUBLET?
RU-103	1.031E-04	1.237E-03	0.00	0.00	2.0512	1.031E-04	1.237E-03	2.44319E-05	2.92978E-04	DOUBLET?
RU-106	5.937E-04	8.014E-04	0.00	0.00	1.7066	5.937E-04	8.014E-04	1.20139E-03	1.62161E-03	DOUBLET?
I-131	1.062E-04	9.815E-04	0.00	0.00	2.5513	1.062E-04	9.815E-04	6.37740E-05	5.89133E-04	
CS-134	-7.531E-04	8.695E-04	0.00	0.00	1.7487	-7.531E-04	8.695E-04	-1.47742E-04	1.70564E-04	DOUBLET?
CS-137	4.097E-03	8.523E-04	0.00	0.00	1.6163	4.097E-03	8.523E-04	9.91750E-04	2.06312E-04	
CE-141	2.400E-03	1.843E-03	0.00	0.00	3.8035	2.400E-03	1.843E-03	5.86271E-04	4.50318E-04	
CE-144	2.362E-03	1.883E-03	0.00	0.00	3.8746	2.362E-03	1.883E-03	1.96385E-03	1.56491E-03	DOUBLET?
BE-7	6.656E-03	8.676E-04	0.00	0.00	2.1148	6.656E-03	8.676E-04	1.23409E-02	1.60859E-03	
MN-54	-6.219E-04	1.021E-03	0.00	0.00	1.2908	-6.219E-04	1.021E-03	-1.65489E-04	2.71578E-04	DOUBLET?
K-40	0.46	2.609E-03	0.10	9.512E-04	0.7346	0.45	2.777E-03	1.9314	1.17392E-02	
CO-58	-3.281E-04	7.621E-04	0.00	0.00	1.3351	-3.281E-04	7.621E-04	-9.54278E-05	2.21642E-04	

COMPENSATED BY DISTURBANCE

ISOTOPE	ACTIVITY					
ZR-95	1.37737E-04	PC/S/G.F +- 3.75661E-04	5.09626E-06	BQ/S/G.F +- 1.38995E-05
NB-95	-9.33391E-04	PC/S/G.F +- 3.37947E-04	-3.45355E-05	BQ/S/G.F +- 1.25040E-05
RU-103	-7.55801E-05	PC/S/G.F +- 2.93036E-04	-2.79646E-06	BQ/S/G.F +- 1.08423E-05
CS-134	-3.08490E-04	PC/S/G.F +- 1.75477E-04	-1.14141E-05	BQ/S/G.F +- 6.49263E-06
CE-141	5.86191E-04	PC/S/G.F +- 4.50318E-04	2.16891E-05	BQ/S/G.F +- 1.66618E-05
BE-7	1.17468E-02	PC/S/G.F +- 1.61368E-03	4.34633E-04	BQ/S/G.F +- 5.97062E-05
MN-54	-2.86304E-04	PC/S/G.F +- 2.72048E-04	-1.05933E-05	BQ/S/G.F +- 1.00658E-05

*

解析結果出力例

5−4 エネルギー校正・効率校正・B.G測定

5−4−1 エネルギー校正

操　　作	備　　考
〔エネルギーキャリブレーションの実施法〕	
1) 線源を検出器の上部中央にセットする。	1) 線源は，LMRI製Mix線源または,自社製のMix線源
2) 操作5−3−1に従って測定する。	
3) 測定終了後CRTにγ線スペクトルを表示させる。	3) 操作5−2−4参照。
4) REMOTEの設定を行なう。	4) 操作5−2−5参照
5) 左右のカーソルを用いて各ピークをはさみROIを設定する。	
6) プリンタ操作に移る。＊がプリントアウトされているのを確認する。	
7) ＊の後にRUN CALIBと打ち込む。 下記に検出器No.−1のキャリブレーションを例に示す。	7) キャリブレーションプログラム
＊RUN CALIB ↲	
① REGION：FULL ↲	① メモリー領域
② DETECTOR：1 ↲	② 検出器No.
③ NUMBER OF SMOOTHS：1 ↲	③ γスペクトルスムージング回数（通常は1回）
④ ENERGY CALIBRATION？Y ↲	④ エネルギー校正の場合はY，効率校正の場合はNと入力する。
⑤ CALIBRATION DATE：86・1／10 ↲	⑤ 校正月日
⑥ NO・OF CHANNELS：4096 ↲ INTENSITY CALIBRATION PEAKS(AND ONLY CALIBRATION PEAKS). WHEN DONE, VERIFY THAT CURSOR IS OFF AND PRESS 'RETURN'. ↲ 以上の操作でMCA上のピークについて低エネルギー側から順次ピーク領域，FWTM，ピーク中心チャンネルを出力するので対応するエネルギーを入力する。	⑥ MCAチャネル数
⑦ BAND 1　263−293 FW・1M＝5 CHANNELS CENTROID＝275.738	⑦ ^{144}Ceのエネルギー

操　　作	備　　考
ENERGY(keV): 133.53 ↲	
⑧ BAND 2　711 − 741	⑧ ^{133}Baのエネルギー
FW・1M = 7 CHANNELS	
CENTROID = 724.309	
ENERGY (keV): 356.01 ↲	
⑨ BAND 3　1322 − 1352	⑨ ^{137}Csのエネルギー
FW・1M = 7 CHANNELS	
CENTROID = 1339.87	
ENERGY (keV) = 661.64 ↲	
⑩ BAND 4　1671 − 1701	⑩ ^{54}Mnのエネルギー
FW・1 M = 7 CHANNELS	
CENTROID = 1688.63	
ENERGY (keV) = 834.83 ↲	
⑪ BAND 5　2351 − 2381	⑪ ^{60}Coのエネルギー
FW・1M = 9 CHANNELS	
CHNTROID = 2370.05	
ENERGY (keV) = 1173.208 ↲	
⑫ BAND 6　2671 − 2701	⑫ ^{60}Coのエネルギー
FW・1M = 9 CHANNELS	
CENTROID = 2690.87	
ENERGY (keV) = 1332.464 ↲	
CALIBRATION COEFFICIENTS :	
ENERGY = 9.502173E−08*CH^2+4.0961813	
E−01*CH+− 3.343745E+00	
FW・1M =− 3.321532E−08*CH^2+1.608101	
E−03*CH+4.997432E+00	
⑩ DO YOU WISH TO DO EFFICIENCY CALIBRATION ? N ↲	⑩ 計数効率は別の線源で校正するのでNと押す。
同様に他の検出器(No−2, 3, 4)についてもエネルギー校正を行なう。結果はカートリッジディスクのファイル(EDSK・CDF)に記録される。	*がプリントアウトされ終了。

5－4－2　効率校正

操　　作	備　　考
1) 放射能濃度が正確に値付けられている各ジオメトリ（1～10）の標準線源を操作5－3－1に従って測定する。	1) 表2参照（線源は自社製のMix線源）
2) 測定終了後CRTにγ線スペクトルを表示させる。	2) 操作5－2－4参照
3) REMOTEの設定を行なう。	3) 操作5－2－5参照
4) 左右のカーソルを用いて各ピークをはさみROIを設定する。	
5) プリンタ操作に移る。＊がプリントアウトされているのを確認する。	
6) ＊の後にRUN CALIBと打ち込む。 下記に検出器№－1のキャリブレーションを例に示す。	6) CALIBは，キャリブレーションプログラムである。
＊RUN CALIB ↲	
① REGION：FULL ↲	① メモリー領域
② DETECTOR：1 ↲	② 検出器№
③ NUMBER OF SMOOTHS 1 ↲	③ γスペクトルスムージング回数
④ ENERGY CALIBRATION ? N ↲	④ 効率校正の場合はNと入力する。
⑤ DO YOU WISH TO DO EFFICIENCY CALIBRATION ? Y ↲	⑤ 効率校正を行う場合は，Yと入力する。
⑥ GEOMETRY：1 ↲	⑥ ジオメトリー№
⑦ GEOMETRY DESCRIPTION：31－VESSEL ↲	⑦ 形　状
⑧ CALIBRATION DATE：85－12－25 ↲	⑧ 校正月日
⑨ VOLUME UNITS：EA ↲	⑨ 単　位
⑩ VOLUME：1 ↲	⑩ 体　積
⑪ MIDPOINT：180 ↲	⑪ ミッドポイントエネルギー
⑫ MANUAL ENTRY ? N ↲	⑫ 自動校正の場合はNと入力する。
⑬ NO. OF POINTS：5 ↲	⑬ ピーク本数
⑭ ACTIVITY IN MICROCURIES ? Y ↲	⑭ 放射能単位
⑮ PEAK 1	⑮ ^{144}Ceのピーク
ENERGY：80.12 ↲	
ACTIVITY：0.066 ↲	
YIELD(%)：1.6 ↲	
HALF－LIFE：285 ↲	
DECAY TIME：823 ↲	

操　　作	備　　考
EFFICIENCY =4.2884555E−03(+−44.34%)	
⑯ PEAK 2	⑯ ^{144}Ce のピーク
ENERGY : 133.53 ↲	
ACTIVITY : 0.066 ↲	
YIELD(%): 10.8 ↲	
HALF − LIFE : 285 ↲	
DECAY TIME : 823 ↲	
EFFICIENCY = 7.0446483E−03(+−4.12%)	
⑰ PEAK 3	⑰ ^{137}Cs のピーク
ENERGY : 661.638 ↲	
ACTIVITY : 0.0272 ↲	
YIELD(%) : 85.1 ↲	
HALF − LIFE : 11023 ↲	
DECAY TIME : 11023 ↲	
EFFICIENCY = 2.0871243E−03(+−0.41%)	
SYSTEM EFFICIENCY COEFFICIENTS,PART1	
LOG(EFF)=−8.202980E−01*LOG(E)^2+	
8.582297E+00 *LOG(E)	
+−2.731028E+01	
⑱ PEAK 4	⑱ ^{60}Co のピーク
ENERGY : 1173.208 ↲	
ACTIVITY : 0.0568 ↲	
YIELD(%) : 99.9 ↲	
HALF−LIFE : 1919.9 ↲	
DECAY TIME : 715 ↲	
EFFICIENCY= 1.2496215E−03(+−0.34%)	
⑲ PEAK 5	⑲ ^{40}Co のピーク
ENERGY : 1332.464 ↲	
ACTIVITY : 0.0568 ↲	
YIELD(%) : 99.9 ↲	
HALF − LIFE : 1919.9 ↲	
DECAY TIME : 715 ↲	
EFFICIENCY = 1.272999E−03(+−0.33%)	
SYSTEM EFFICIENCY COEFFICIENTS, PART2	
LOG(EFF)=1.231762E−01*LOG(E)^2+	

操　　作	備　　考
－2.566083E＋00＊LOG(E)＋ 5.298279E＋00 同様に他の検出器(No.－2,3,4)およびジオメトリ(1～10)についても効率校正を行なう。結果はカートリッジディスクのファイルに記録される。	＊がプリントアウトされ終了

（注）　Ge検出器の効率曲線は，約100 keVを最大として このエネルギー値から遠ざかるに従って効率は減少する。80 keV以下の効率の低下は，アルミニウム製キャップの減衰効果．120 keV以上の効率の低下はγ線の透過によるものである。そのため，効率曲線については，1本の曲線でフィッティングすることは困難であることから，2本の曲線に分けてフィッティングする。その時の接点をMIDPOINTとし，そのエネルギーは，200 keV付近であるため，これに近いピークを用いる。(図－3を参照)

計数効率は，次の関係式から導かれる。

$$EFF = \frac{A \times e^{-\lambda t}}{T \times N \times Y \times 3.7 \times 10^{4}}$$

A ＝ピーク面積(カウント数)

T ＝測定時間(秒)

N ＝放射性核種の最初の放射能(dps)

Y ＝放出率

λ ＝壊変定数

t ＝経過時間

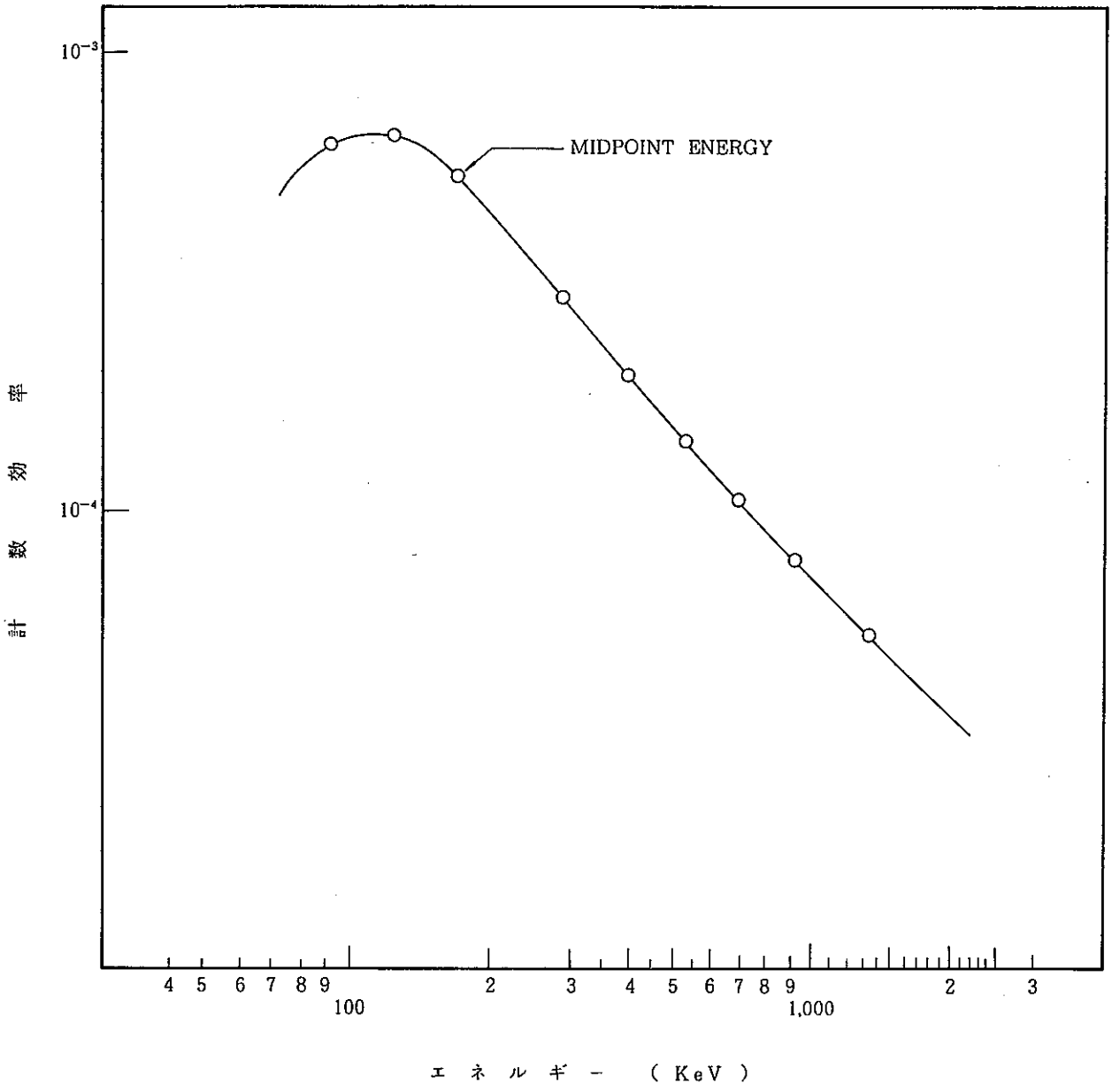

10^{-3}
10^{-4}
計数効率
MIDPOINT ENERGY
4 5 6 7 8 9
100
2 3 4 5 6 7 8 9
1,000
2 3
エネルギー (KeV)

図3　ピーク効率曲線

5 − 4 − 3　B.G 測定・解析

操　　作	備　　考
1) 検出器には何も置かない状態で操作5 − 3 − 1に従って測定する。	1) 測定時間は200,000秒又は, 300,000秒とする。
2) 測定終了後CRTにγ線スペクトルを表示させる。	2) 操作5 − 2 − 4参照
3) REMOTEを設定する。	3) 操作5 − 2 − 1参照
4) プリンタ操作に移る。＊の後にRUN MAKEFLと打ち込む。 以下に検出器No.1の実行例を示す。 ＊RUN MAKEFL ↲	
① BACKGROUND DATA FILE ? Y ↲ ROOTINE TO SETUP DATA FILE NAMES	① バックグランドデータなので Y
② USE DEFAULT FILE DEVICE SYO ? Y ↲	② デバイス名(カートリッジディスク)
③ USE DEFAULT FILE NAME BSPEC ? Y ↲ CREATE A NEW DATA FILE ? N ↲	③ ファィル名
5) ＊の後にRUN PUTMCA と打ち込む。以下に検出器No.1の実行例を示す。 ＊RUN PUTMCA ↲	5) データ転送プログラム
① BACKGROUND SPECTRUM ? Y ↲ BACKGROUND SPECTRUM DATA FILE	① バックグランドスペクトルの場合はYと打ち込む。
② SPECTRUM INDEX : 1 ↲	② ファィルのインデックスNo.
③ MEMORY REGON : FULL ↲	③ データ転送領域の指定。スペクトル全体を転送する場合はFULLとする。
④ NUMBER OF CHANNELS : 4096 ↲	④ MCAチャネル数
⑤ DETECTOR : 1 ↲	⑤ 検出器No.
⑥ GEOMETRY : 1 ↲	⑥ ジオメトリー(効率テーブル)No. B.Gデータの場合は1と入力する。
⑦ DECAY TIME (MIN) : 0 ↲	⑦ 試料採取から測定開始までの時間(分)
⑧ SAMPLE NUMBER : 85 − 12 ↲	⑧ 試料番号(23文字以内で入力する。)
⑨ SPMPLE DESCRIPTION : B.G 85 − 12 ↲	⑨ 試料形状(35文字以内で入力する。)
⑩ SAMPLING POINT : PNC ↲	⑩ 採取地点(23文字以内で入力する。)
⑪ DATE SAMPLED : 85 − 12／25 ↲	⑪ 採取日(23文字以内で入力する。)

操　　作	備　　考
⑫ SAMPLE MASS：1 ↲	⑫ 供試量（B.Gの場合は1と入力する。）
⑬ MASS UNIT：S ↲	⑬ 供試量単位（B.Gの場合は S と入力する。）
6) ＊がプリントされたらMCAからカートリッジディスクへのデータの転送が終了する。	6) 転送時間は4Kデータの場合約3分。
7) ＊の後にRUN BACKPNと入力する。下記に従って入力する。	
① SUBTRUCT B.G DATA ? Y ↲	① B.G差し引きの設定を行う場合は Y と入力する。
② SPECTRUM INDEX（1－20）：1 ↲	② ファイル インデックスNo.
③ ANALIZE B.G. SPECTRUM ? Y ↲	③ B.Gスペクトルを解析する場合は Y と入力する。（過去に解析した結果を登録する場合は N と入力する。）
8) 解析結果が出力された後 SET UP B.G. DATA ? とプリントされるので Y と入力する。	8) 必ずYまたは，YES と入力する。この操作により，解析結果がカートリッジディスク中のBACKCO. CDF に登録される。PNC. CPF 実行時にB.G 差し引きが行われる。

5－5　フロッピーディスケットのフォーマッティングとイニシャライズ

操　　作	備　　考
1) 新しいフロッピーディスケットを用意する。	
2) ディスケットをフロッピーディスクの DY0またはDY1の中に入れる。	2) フロッピーディスクの左側がDY 0，右側がDY 1
3) プリンタの [CTRL] キーを押したまま [C] を押す。・（ポイント）がプリントされる。	3) ^C ・
4) ・の後にR FORMAT と打ち込み [RETURN] キーを押す。	4) . R FORMAT ↲
5) ＊（アスタリスク）がプリントされる。＊の後に DY0: と打ち込み [RETURN] キーを押す。	5) ＊DY 0 :↲ 右側のフロッピーディスクの場合は DY 1 ：と打ち込む。
6) DY 0 ：／FORMAT－Are you sure ?とプリントされるのでYまたはYESと打ち込み [RETURN] キーを押す。＊がプリントされフォーマッティング	6) DY0:/FORMAT-Are you sure ? Y ↲ ? FORMAT－I－For matting complete

操　　作	備　　考
が終了する。	*
7) CTRL キーを押したまま C を押す。 .(ポイント)がプリントされる。. の後に INIT DY0: と打ち込み RETURN キーを押す。	7) *^C ↲ . INIT DY0 : ↲
8) DY0:/Initialize: Are you sure? とプリントされるのでYまたはYESと打ち込み RETURN キーを押す。. がプリントされイニシャライズが終了する。	8) DY0:/Initialize:Are you sure?Y ↲
9) .(ポイント)の後に DIR DY0: と打ち込み RETURN キーを押す。	9) ディスケットのFile名とBlockを確認する。 . DIR DY0 : ↲ 21 − Jan − 86 0 Files, 0 Blocks 974 Free blocks
10) .(ポイント)の後に R CLASS と打ち込み RETURN キーを押す。	10) CLASSモードにする。 . R CLASS ↲ CLASS VO 4.24 − RT 16 − NOV − 77 *
11) *がプリントされる。RUN MAKEFL と打ち込み RETURN キーを押す。以下，下線部を入力する。 *RUN MAKEFL ↲	11) *がプリントされる(CLASSモードになる)とRUNプログラム名でスペクトランプログラムが実行される。 RUN MAKEFL は，データファイルの登録・作成プログラム
① BACKGROUND SPECTRUM? N ↲ ROUTINE TO SETUP DATA FILE NAMES	① B.Gスペクトルデータ以外は N とと打ち込む。
② USE DEFAULT FILE DEVICE DY1? N ↲	② DY1は，フロッピーディスケットのディバイスである。
③ TYPE DESIRED DEVICE NAME: DY0 ↲	③ フロッピーディスケット左側を指定(右側の場合，DY1カートリッジディスクは，DL0と指定する。)
④ USE DEFAULT FILE NAME MSPEC?N ↲	④ MSPECと異なるファイル名をつける場合は N を打ち込む。

操　　作	備　　考
⑤ TYPE FILE：TEST ↲	⑤ 名前は英字で始まる6文字以内を入れる。
⑥ CREATE A NEW DATA FILE？Y ↲	⑥ 新しいデータファイルを作成するときはYと入力する。データファイルの登録を行うときはNと入力する。
12) ＊がプリントされたのち CTRL キーを押したまま C を押す。	12) RT－11オペレーティングモードに復帰する。
13) .（ポイント）の後にDIR DY0：と打ち込み RETURN キーを押す。ファイル名ブロックの確認を行う。以上で新データファイルの作成が終了する。	13) . DIR DY0：↲ 22－Jan－86 TEST .CDF 740 30－Jan－86 TESTH . CDF 70 30－Jan－86 2 Files, 810 Blocks 164 Free blocks MAKEFLは，デバイス機器名およびファイル名を登録するプログラムである。デバイス機器名，ファイル名は，カートリッジディスク中のFLNMS.CDFに登録されPUTMCA,PNC,GETMCAなどのプログラムに使用される。 フロッピーディスケットのファイル名が異なる場合は，MAKEFLを実行しデバイス機器名を登録すること。 B. Gスペクトルは，カートリッジディスクのBSPEC.CDFにファイルされる。他のファイル名，デバイス機器を使用する場合は，操作11)①の質問にYと打ち込む。以下同様の手順でファイル名，デバイス機器名の登録を行う。

5－6 スペクトラン プログラム

前章で述べた以外のプログラムで，日常使用するものについて下記に示す。

プログラム名	内　　容
ANALIZ	・指定核種の解析（最高15核種，検出限界値3σ）
GAMMAS	・ピーク核種の解析

プログラム名	内　　容
	（フロッピーディスケットに入力したスペクトルの未知核種を定性）
GAMMAK	・ピーク核種の解析（S－80 MCA上のスペクトル解析）
BACKPN	・B. G. データの解析
PUTMCM	・フロッピーディスケット又はカートリッジディスクなどへの転送ミス，および再測定など再転送する場合に使用する。
GETMCA	・フロッピーディスケット又はカートリッジディスクから，S－80 MCAへのデータ転送
PARAM	・パラメータ入力
SPCSEE	・データリスト出力（フロッピーディスケット又はカートリッジディスク内のファイル検索）
EFFCOM	・効率キャリブレーション式から，あるエネルギーに対する効率を求めてリストする。
PUTSCR	・ヘッダーデータ入力 （入力の際にある項目についてまちがって入力した場合の訂正を行う）
MLIB	・ライブラリの核種の修正及び入力

6. 計　算

6－1　ピーク中心チャネルの計算

現在ピーク中心チャネルの決定法として一次微係数ゼロクロス法を用いている。この方法は，ピークの一次微係数がゼロを横切る点をもってピーク中心とする。

1）ピークの中心（仮想的）をはさんで隣り合うチャネルをmおよびm＋1とし，それぞれの計数値に対する一次微係数を$\triangle n_m$および$\triangle n_{m+1}$とするとピーク中心チャネルPは，次式で与えられる（図－4参照）。

$$P = m + \frac{\triangle n_m}{\triangle n_m - \triangle n_{m+1}} \quad \cdots\cdots (1)$$

2）$\triangle n_m$および$\triangle n_{m+1}$は平滑化の効果を含めて，次の式においてi＝mおよびi＝m＋1とすることによって得られる（平滑化一次微係数）。

$$\triangle n_i = \frac{1}{a} \sum_{-k}^{k} k \cdot n_{i+k} \quad \cdots\cdots (2)$$

3）上式においてkおよびaは，ピークの広がりや対称性に応じて決めることができ，対称性のよくないピークに対して大きなkを用いるとPが片寄る傾向が生ずる。kは2あるいは3でaは10分の1値巾が適当である。式(2)は次のようにあらわされる。

k＝2の場合

$$\triangle n_i = \frac{1}{10}(-2n_{i-2} - n_{i-1} + n_{i+1} + 2n_{i+2})$$

k＝3の場合

$$\triangle n_i = \frac{1}{28}(-3n_{i-3} - 2n_{i-2} - n_{i-1} + n_{i+1} + 2n_{i+2} + 3n_{i+3})$$

(例)

ch	←計	数	値→					
1311	26	24	28	35	55	86	153	290
1319	590	875	1020	1315	1940	1508	1035	965
1327	580	320	185	95	80	75	65	42

式(1)のmは，m＝1323 ch，$\triangle n_m$および$\triangle n_{m+1}$は式(2)のk＝2に相当する式を用いる。

$$\triangle n_i = \frac{1}{10}(2(n_{i+2} - n_{i-2}) + n_{i+1} - n_{i-1})$$

により数値を代入すると，

$$\triangle n_m = 0.1\{2(1{,}035 - 1{,}020) + 1{,}508 - 1{,}315\} = 22.3$$

$$\triangle n_{m+1} = 0.1\{2(965 - 1{,}315) + 1{,}035 - 1{,}940\} = -20.5$$

したがって

$$P = 1{,}323 + \frac{22.3}{22.3 - (-20.5)} \fallingdotseq 1{,}323.52 \text{ ch}$$

6－2　ピーク面積の計算

1）ピークチャネル巾の決定は，図－5のように中心チャネルPから左右a，bの領域をとる。この領域のとり方は，エネルギーキャリブレーションを求めた時に得られたFW・1Mの計算式によりチャネル数を求め，これに1.5倍し，13チャネル加えた値をピークチャネル巾とする。

$$b - a = FW \cdot 1M \times 1.5 + 13(\text{ch})$$

2）各ピークについてスムージングを行ない，一次微係数を求める。正味のピーク部分の計数率NPは(1)式を用いる。iチャネルの計数値をNiとすると，

$$NP = \left[\sum_{i=a}^{b} N_i - \frac{1}{2}(N_a + N_b) - \frac{1}{2}(N_a + N_b)(b - a)\right] / T \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (3)$$

ここでTは，測定時間(秒)である。

3）NPの標準偏差σ_{Np}は次のように表わされる。

$$\sigma_{Np} = \left[\sum_{i=a}^{b} N_i - \frac{1}{2}(N_a + N_b) + \left(\frac{b-a}{2}\right)^2 \times (N_a + N_b) / T^2\right]^{\frac{1}{2}} \quad \cdots\cdots \quad (4)$$

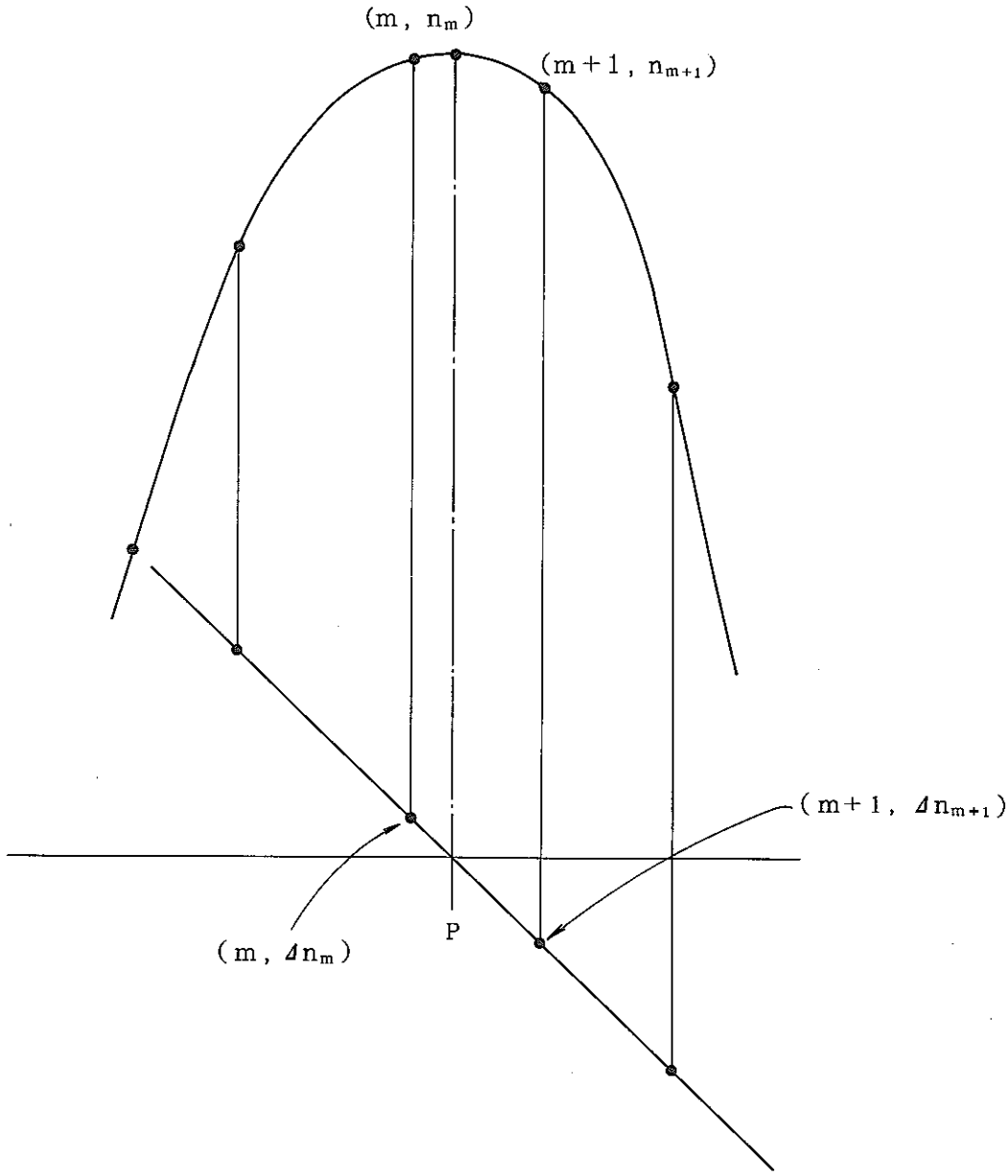


図4　一次微係数ゼロクロス法

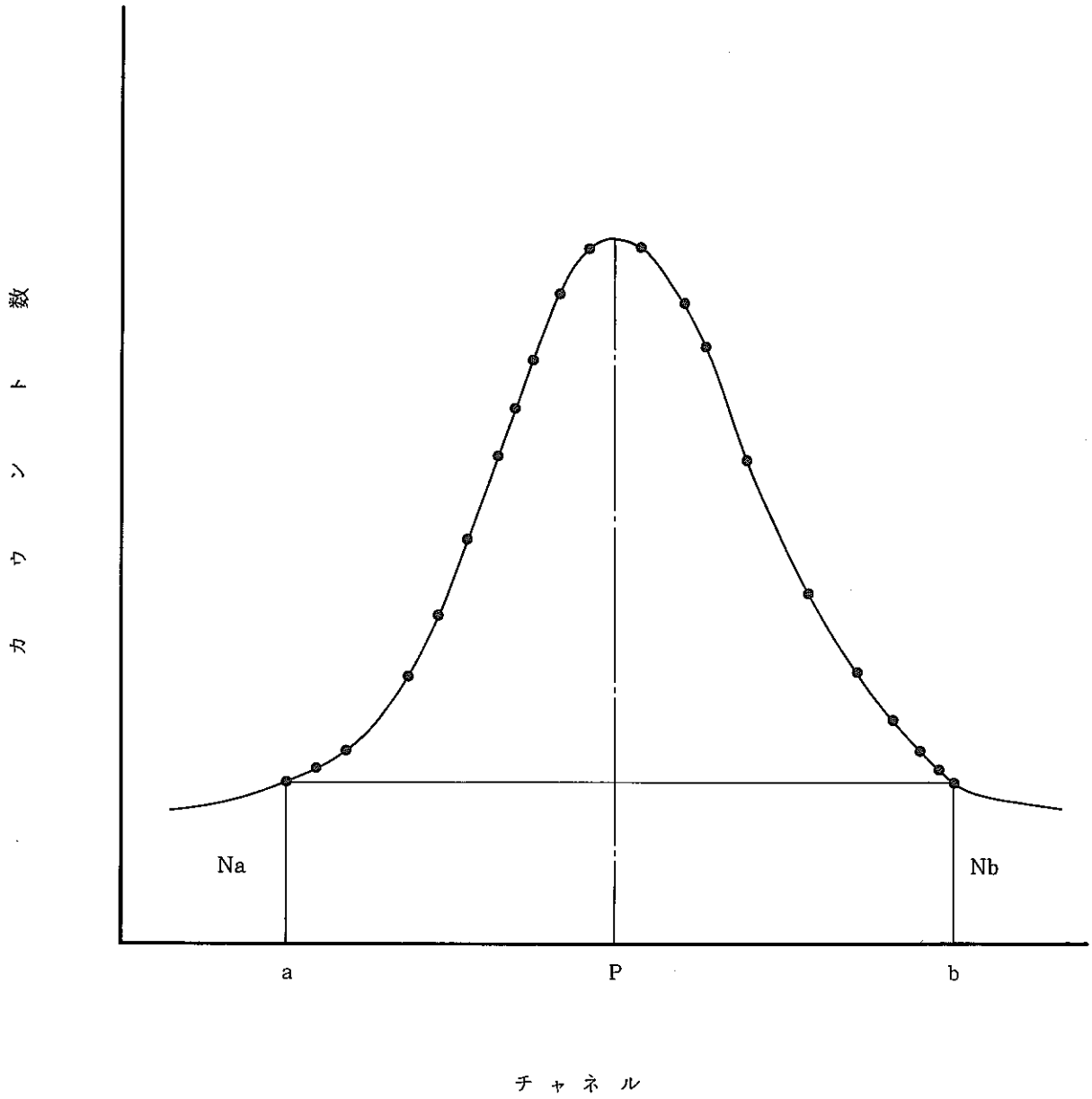


図5　ピークチャネルの決定

4）核種濃度C（pCi／試料）は次のように表わされる。

$$C = \frac{NP}{3.7 \times 10^{-2} \times F \times Y \times M \times e^{-\lambda t}} \quad \cdots\cdots (5)$$

F：定量核種の計数効率（図3により求める）

Y：　〃　の放出割合

M：供試量

λ：壊変定数

t：経過時間

5）従って核種濃度Cの標準偏差σCは，

$$\sigma C = \frac{\sigma_{NP}}{3.7 \times 10^{-2} \times F \times Y \times M \times e^{-\lambda t}} \quad \cdots\cdots (6)$$

6）バックグラウンドスペクトル中に，解析対象ピークと同一エネルギーのピークが存在する場合には，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_{BG}とすると核種濃度Cは，

$$C = \frac{NP - NP_{BG}}{3.7 \times 10^{-2} \times F \times Y \times M \times e^{-\lambda t}} \quad \cdots\cdots (7)$$

7）従って核種濃度Cの標準偏差σ_Cは，

$$\sigma_C = \frac{(\sigma_{NP}^2 + \sigma_{NPBG}^2)^{\frac{1}{2}}}{3.7 \times 10^{-2} \times F \times Y \times M \times e^{-\lambda t}} \quad \cdots\cdots (8)$$

で求められる。

7. 文　献

1）環境試料核種分析用Ge(Li)検出器システムの校正（N 841 − 74 − 38 動燃社内報）
岩崎，田辺，堀越（1974）

2）波高分析器の原理と使用法（N 852 − 74 − 04 動燃社内報）　須磨崎，田辺（1974）

3）Ge（Li）検出器を用いた機器分析法　科学技術庁（昭和54年）

8. 点　検

1）B.G測定（月1回以上）

2）エネルギー校正（月1回以上）

3）分解能点検（3ケ月に1回）

4）相対効率（3ケ月に1回）

9. スペクトランプログラム実行例

```
 ^C

.DIR DY
 25-Mar-86
?DIR-F-Illesal directory

.R FORMAT ↲
*DY1:↲
DY1:/FORMAT-Are you sure?Y
?FORMAT-I-Formatting complete
*^C ↲

.INIT DY1: ↲

DY1:/Init are you sure?Y

.DIR DY1: ↲
 25-Mar-86

 0 Files, 0 Blocks
 974 Free blocks

.R CLASS ↲

CLASS V04.24-RT
16-NOV-77


*RUN MAKEFL ↲


BACKGROUND  DATA FILE ?          N ↲


ROUTINE TO SETUP DATA FILE NAMES

USE DEFAULT FILE DEVICE DY1 ?  Y ↲
USE DEFAULT FILE NAME MSPEC ?  N ↲
TYPE FILE NAME:  TEST ↲
CREATE A NEW DATA FILE ?  Y ↲

*^C ↲

.DIR DY1: ↲
 25-Mar-86
TEST  .CDF   740 25-Mar-86      TESTZ .CDF    70 25-Mar-86
 2 Files, 810 Blocks
 164 Free blocks

.R CLASS ↲

CLASS V04.24-RT
16-NOV-77


*
```

ファイル作成プログラム

```
* RUN PUTMCA ↓

BACKGROUND SPECTRUM ?  N ↓


SPECTRUM INDEX:  1 ↓
MEMORY REGION:  FULL ↓
NUMBER OF CHANNELS:  4096 ↓
DETECTOR:  1 ↓
GEOMETRY:  3 ↓
DECAY TIME (MIN):  1221*1440 ↓
SAMPLE NUMBER: TEST
SAMPLE DESCRIPTION: 11 VESSEL ↓
SAMPLING POINT: TEST ↓
DATE SAMPLED: 86.1.10 ↓
SAMPLE MASS:  1 ↓
MASS UNIT:  S ↓

*
```

データ転送プログラム

```
*RUN BACKPN

SUBTRUCT B.G.DATA ?? Y ↓

SPECTRUM INDEX(1-20): 8 ↓

ANALIZE B.G. SPECTRUM ??Y ↓

.......................................................

SAMPLE NUMBER:  03-1
SAMPLE DESCRIPTION:  CHARCOAL
SAMPLE MASS:   1.0000000      (S)
SAMPLING POINT:  PNC
DATE SAMPLED:  86.3/1-3
.......................................................

DETECTOR:   1
GEOMETRY:   1
DATE COLLECTED:  86.03.04
COLLECT TIME (SEC):     200000.
DECAY TIME (MIN):   0.0000000
.......................................................

ISOTOPE    NET COUNT    SIGMA       NET(CPS)   SIGMA

CO-60        -5.25  (+-     58.04) -2.6250E-05  (+-  2.9019E-04)
K-40       3475.75  (+-     80.96)  1.7379E-02  (+-  4.0478E-04)
AC-228      424.25  (+-     72.80)  2.1212E-03  (+-  3.6400E-04)
BI-214     2224.75  (+-    105.47)  1.1124E-02  (+-  5.2735E-04)
TL-208      729.25  (+-     99.77)  3.6463E-03  (+-  4.9887E-04)
SETUP B.G.DATA  ??N ↓

*
```

バックグラウンド解析プログラム

```
* RUN CALIB

 REGION: FULL
 DETECTOR: 1 ↓
 NUMBER OF SMOOTHS: 1 ↓

 ENERGY CALIBRATION? Y ↓

 CALIBRATION DATE: 10-JAN-86 ↓
 NO. OF CHANNELS: 4096 ↓
 INTENSIFY CALIBRATION PEAKS (AND ONLY CALIBRATION PEAKS).
 WHEN DONE, VERIFY THAT CURSOR IS OFF AND PRESS 'RETURN'.

        BAND  1   268 -  284
                FW.1M=   6 CHANNELS
                CENTROID=    275.155
                ENERGY (KEV): 133.53 ↓

        BAND  2   711 -  729
                FW.1M=   5 CHANNELS
                CENTROID=    718.547
                ENERGY (KEV): 356.005 ↓

        BAND  3  1318 - 1336
                FW.1M=   7 CHANNELS
                CENTROID=    1327.60
                ENERGY (KEV): 661.638 ↓

        BAND  4  1663 - 1681
                FW.1M=   7 CHANNELS
                CENTROID=    1672.65
                ENERGY (KEV): 834.83 ↓

        BAND  5  2338 - 2356
                FW.1M=   8 CHANNELS
                CENTROID=    2346.87
                ENERGY (KEV): 1173.208 ↓

        BAND  6  2654 - 2672
                FW.1M=   8 CHANNELS
                CENTROID=    2664.29
                ENERGY (KEV): 1332.464 ↓

CALIBRATION COEFFICIENTS:

ENERGY =  1.548112E-08 *CH^2 +  5.017963E-01 *CH + -4.554234E+00
FW.1M  =  1.057134E-07 *CH^2 +  8.173333E-04 *CH +  5.293753E+00


DO YOU WISH TO DO EFFICIENCY CALIBRATION?  N

*
```

エネルギーキャリブレーションプログラム

```
*RUN CALIB

REGION: FULL ↓
DETECTOR: 1
NUMBER OF SMOOTHS: 1 ↓

ENERGY CALIBRATION? N ↓

DO YOU WISH TO DO EFFICIENCY CALIBRATION? Y ↓

GEOMETRY: 1 ↓

GEOMETRY DESCRIPTION: 11 VESSEL ↓
CALIBRATION DATE: 10-JAN-86 ↓
VOLUME UNITS: S ↓
VOLUME: 1 ↓
MIDPOINT: 180 ↓
MANUAL ENTRY? N ↓
NO. OF POINTS: 6
ACTIVITY IN MICROCURIES? Y ↓

        PEAK   1
                ENERGY: 133.53 ↓
                ACTIVITY: 0.2865 ↓
                YIELD (%): 10.8 ↓
                HALF-LIFE: 285 ↓
                DECAY TIME: 1221 ↓
        EFFICIENCY =  7.8932619E-02 (+- 3.83%)

        PEAK   2
                ENERGY: 356.005 ↓
                ACTIVITY: 0.06344 ↓
                YIELD (%): 67
                HALF-LIFE: 10.7*365 ↓
                DECAY TIME: 1221 ↓
        EFFICIENCY =  6.3538631E-02 (+- 0.37%)

SYSTEM EFFICIENCY COEFFICIENTS, PART 1

LOG(EFF) = -1.891841E-02*LOG(E)^2 + -1.749684E-02*LOG(E) + -2.000346E+00


        PEAK   3
                ENERGY: 661.638 ↓
                ACTIVITY: 0.01353 ↓
                YIELD (%): 85.1 ↓
                HALF-LIFE: 30.17*365 ↓
                DECAY TIME: 1221 ↓
        EFFICIENCY =  3.8587703E-02 (+- 0.90%)

        PEAK   4
                ENERGY: 834.83 ↓
                ACTIVITY: 0.1713 ↓
                YIELD (%): 100 ↓
                HALF-LIFE: 312.5 ↓
                DECAY TIME: 1221 ↓
        EFFICIENCY =  2.4353213E-02 (+- 1.12%)


        PEAK   5
                ENERGY: 1173.208 ↓
                ACTIVITY: 0.01966 ↓
                YIELD (%): 100
                HALF-LIFE: 5.26*365 ↓
                DECAY TIME: 1221 ↓
        EFFICIENCY =  2.1487556E-02 (+- 1.09%)

        PEAK   6
                ENERGY: 1332.464 ↓
                ACTIVITY: 0.01966 ↓
                YIELD (%): 100 ↓
                HALF-LIFE: 5.26*365 ↓
                DECAY TIME: 1221 ↓
        EFFICIENCY =  1.9338444E-02 (+- 1.09%)

SYSTEM EFFICIENCY COEFFICIENTS, PART 2

LOG(EFF) =  1.346673E-01*LOG(E)^2 + -2.683326E+00*LOG(E) +  8.376204E+00

*
```

計数効率キャリブレーションプログラム

ライブラリー（核データ，出力例）

```
*RUN MLIB ↓
LIBRARY NO.5 IS BACKGROUND LIBRARY


SOURCE:  SYS ↓
LIBRARY:  1 ↓

OPTION:  LIST ↓
DEVICE:  TTY ↓

CO-60     1332.4640     2764656.0       100.00     0.0000000
ZR-95     756.71500     94320.000        54.60     0.0000000
NB-95     765.78600     50544.000        99.00     0.0000000
RU-103    497.10000     57024.000        90.00     0.0000000
RU-106    621.87000     528480.00         9.76     0.0000000
I-131     364.46000     11577.600        82.40     0.0000000
CS-134    795.84000     1082736.0        88.00     0.0000000
CS-137    661.63800     15925680.        85.10     0.0000000
CE-141    145.44000     46800.000        48.00     0.0000000
CE-144    133.53000     408960.00        10.80     0.0000000
BE-7      477.59300     76723.200        10.30     0.0000000
MN-54     834.83000     450000.00       100.00     0.0000000
K-40      1460.7260     0.6780240E+15    11.00     0.0000000
CO-58     810.75700     102672.00        99.00     0.0000000
END
```

ライブラリー1

```
OPTION:  REPEAT ↓

SOURCE:  SYS ↓
LIBRARY:  2 ↓

OPTION:  LIST ↓
DEVICE:  TTY ↓

CE-144    133.53000     408960.00        10.80     0.0000000
BA-133    276.40000     5623920.0         7.50     0.0000000
BA133B    302.85000     5623920.0        19.60     0.0000000
BA133C    356.00500     5623920.0        67.00     0.0000000
BA133D    383.85100     5623920.0         9.40     0.0000000
CS-137    661.63800     15925680.        85.10     0.0000000
MN-54     834.83000     450000.00       100.00     0.0000000
CO-60A    1173.2100     2764656.0       100.00     0.0000000
CO-60B    1332.4600     2764656.0       100.00     0.0000000
END

OPTION:  EXIT ↓

*
```

ライブラリー2

```
RUN MLIB ↓
LIBRARY NO.5 IS BACKGROUND LIBRARY


SOURCE:  SYS ↓
LIBRARY:  3 ↓


OPTION:  LIST ↓
DEVICE:  TTY ↓


K-40      1460.7260     0.6622560E+15   11.00     0.0000000
I-131     364.46000     11577.600       82.40     0.0000000
CS-137    661.63800     15925680.       85.10     0.0000000
NP-239    278.00000     3378.0000       14.54     0.0000000
NP239A    210.00000     3378.0000        3.42     0.0000000
NP239B    228.00000     3378.0000       11.43     0.0000000
END
```

ライブラリー3

```
OPTION:  REPEAT ↓


SOURCE:  SYS ↓
LIBRARY:  4 ↓


OPTION:  LIST ↓
DEVICE:  TTY ↓


I-126     388.63000     18758.880       35.30     0.0000000
I-128     442.91700     24.992000       16.20     0.0000000
I-130     536.09000     741.66000       99.01     0.0000000
I-130Z    739.48000     741.66000       83.17     0.0000000
I-131     364.46000     11606.000       82.00     0.0000000
BR-82     776.48900     2120.6400       83.49     0.0000000
END
```

ライブラリー4

```
OPTION:  REPEAT ↓


SOURCE:  SYS ↓
LIBRARY:  5 ↓
BACKGROUND LIBRARY


OPTION:  LIST
DEVICE:  TTY


CO-60     1332.4640     0.0000000        0.00     0.0000000
K-40      1460.7260     0.0000000        0.00     0.0000000
AC-228    911.10000     0.0000000        0.00     0.0000000
BI-214    609.30000     0.0000000        0.00     0.0000000
TL-208    583.17400     0.0000000        0.00     0.0000000
END
```

ライブラリー5

```
OPTION:  EXIT ↓

*
```

表－2　各検出器におけるGEOMETRY

	DETECTOR 1	DETECTOR 2	DETECTOR 3	DETECTOR 4
GEOMETRY 1	CHARCOAL 31 VESSEL	CHARCOAL 31 VESSEL	CHARCOAL 31 VESSEL	CHARCOAL 31 VESSEL
2	DUST FILTER(1P) 12 VESSEL	DUST FILTER(1P) 12 VESSEL		DUST FILTER(1P) 12 VESSEL
3	SEA WATER 11 VESSEL	SEA WATER 11 VESSEL		SEA WATER 11 VESSEL
4	ASH SAMPLE 01-3 VESSEL	ASH SAMPLE 01-3 VESSEL		ASH SAMPLE 01-3 VESSEL
5	〃 01-4 VESSEL	〃 01-4 VESSEL		〃 01-4 VESSEL
6	SOIL SAMPLE 01-1 VESSEL	SOIL SAMPLE 01-1 VESSEL		SOIL SAMPLE 01-1 VESSEL
7	〃 01-3 VESSEL	〃 01-3 VESSEL		〃 01-3 VESSEL
8	〃 01-4 VESSEL	〃 01-4 VESSEL		〃 01-4 VESSEL
9	DUST FILTER(13P) 12 VESSEL	DUST FILTER(13P) 12 VESSEL		DUST FILTER(13P) 12 VESSEL
10				LIQUID SAMPLE 3L-MALINELI
11				

Si半導体検出器を用いたα線スペクトロメトリ(自動解析法)

1. 要　旨 …… 機−40
2. 適用範囲 …… 機−40
3. 装置の仕様 …… 機−40
4. 安　全 …… 機−42
5. 操　作 …… 機−46
5−1　システム起動 …… 機−46
5−1−1　システム立上げ …… 機−46
5−1−2　CPUの起動 …… 機−46
5−2　MCAの操作 …… 機−47
5−2−1　ADCの設定 …… 機−47
5−2−2　MEMORYの設定 …… 機−48
5−2−3　測定時間の設定 …… 機−49
5−2−4　CRT表示，日付，時間の設定 …… 機−50
5−2−5　データ転送(REMOTEの設定) …… 機−51
5−3　環境試料の測定と解析 …… 機−51
5−3−1　測　定 …… 機−51
5−3−2　データ転送・解析 …… 機−53
5−4　エネルギー校正・効率校正・B.G測定 …… 機−57
5−4−1　エネルギー校正 …… 機−57
5−4−2　効率校正 …… 機−58
5−4−3　B.G測定 …… 機−60
5−5　フロッピーディスケットのフォーマティッングとイニシャライズ …… 機−61
5−6　スペクトランプログラム …… 機−63
6. 計　算 …… 機−63
7. 解　説 …… 機−65
8. 点　検 …… 機−66
9. スペクトランプログラム実行例 …… 機−67

1. 要　旨

表面障壁型Si半導体検出器およびα線自動解析装置を用いたα線放出核種の検出定量法について述べる。

2. 適用範囲

本法はプルトニウム，ウラン，アメリシウム分析法による電着試料の測定に適用する。

3. 装置の仕様

(1) αスペクトロメータ

ORTEC　576 RV型（Si半導体検出器2個付）

検出器　：ORTEC BR − 025 − 450 − 100

有効面積　：450 mm^2

分解能（FWHM）：≦ 25 KeV（^{241}Am 5.49 MeVに対して）

真空チェンバ，プリアンプ内臓

(2) アナグロデジタル変換器（ADC／MR）

CANBERRA　8624型　ADC／MR

クロック周波数　：100 MHz

コンバージョンゲイン　：最大8192チャネル

デジタルオフセット　：0〜8191チャネルの任意に設定可能

積分非直線性　：＜±0.025％（フルスケールの99％）

微分非直線性　：＜±0.75％　（フルスケールの99％）

ドリフト

温度に対し

GAIN　：＜±0.01％／℃（フルスケールに対して）

ゼロレベル　：＜±0.01％／℃（フルスケールに対して）

時間に対し　：＜±0.01％／24 hr

（定温条件下でフルスケールに対して）

ミキサールータ　：4チャネル　PHA分析

各インプット独立のリニアゲート

LIVE，TRUE TIME　各インプット独立

(3) 多重波高分析器（MCA）

CANBERRA　8603 A − RM型　4096チャネル

メモリ　：4 KMOS メモリ，　20^{20} − 1カウント／CH

CRT　：12″ サイクルタイム660 n sec

CRT表示　：ログ，リニア，スクウェアルート，オートレンジ
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，TRUETIME
指定チャンネルのカウント数
指定メモリ領域のカウント数
ADCのDEAD TIME，年月日

(4) ADC収納拡張シャーシ
CANBERRA　8683型
8624型ADC／MRを3台収納可能

(5) X−Y インターフェース
CANBERRA　8651型
HP 7004B プロッタ用インターフェース

(6) コンピュータインターフェース
CANBERRA　8671型
ジュピターコンピューターインターフェース

(7) シリアルインターフェース
CANBERRA　5711V型
ジュピターシステムQ−Bus インターフェース

(8) ミニコンピュータ
DEC PDP 11／03　5700LX型
メモリ容量　：64Kバイト
組込機能　：電源遮断再起動
リアルタイムクロック

(9) デュアル フロッピーディスク
DEC　5609V型　RX 211
ディスケットメモリ　：512Kバイト
方式　：デュアルドライブ方式

(10) カートリッジディスク
DEC　5610V型　RL 211
ディスケットメモリ　：10.4Mバイト
方式　：MFM

(11) プリンタ

DEC LA 38型

印字速度　　：30字／秒

(12) 装置収納キャビネット

CANBERRA　5014型(DEC　861−C型パワーコントローラ付)

カートリッジディスク，ADC，MCA収納キャビネット

CANBERRA　5019型(DEC　871−C型パワーコントローラ付)

フロッピーディスク，ミニコンピュータ収納キャビネット

4. 安　全

1) 電源電圧のコード接続には充分注意すること。

2) 真空ポンプの運転は，油量を点検し異常の有無に注意すること。

3) 停電時には，メインスイッチおよび各機器のスイッチをoffにする。復帰後5−1−1，5−1−2の手順でシステムを立上げる。

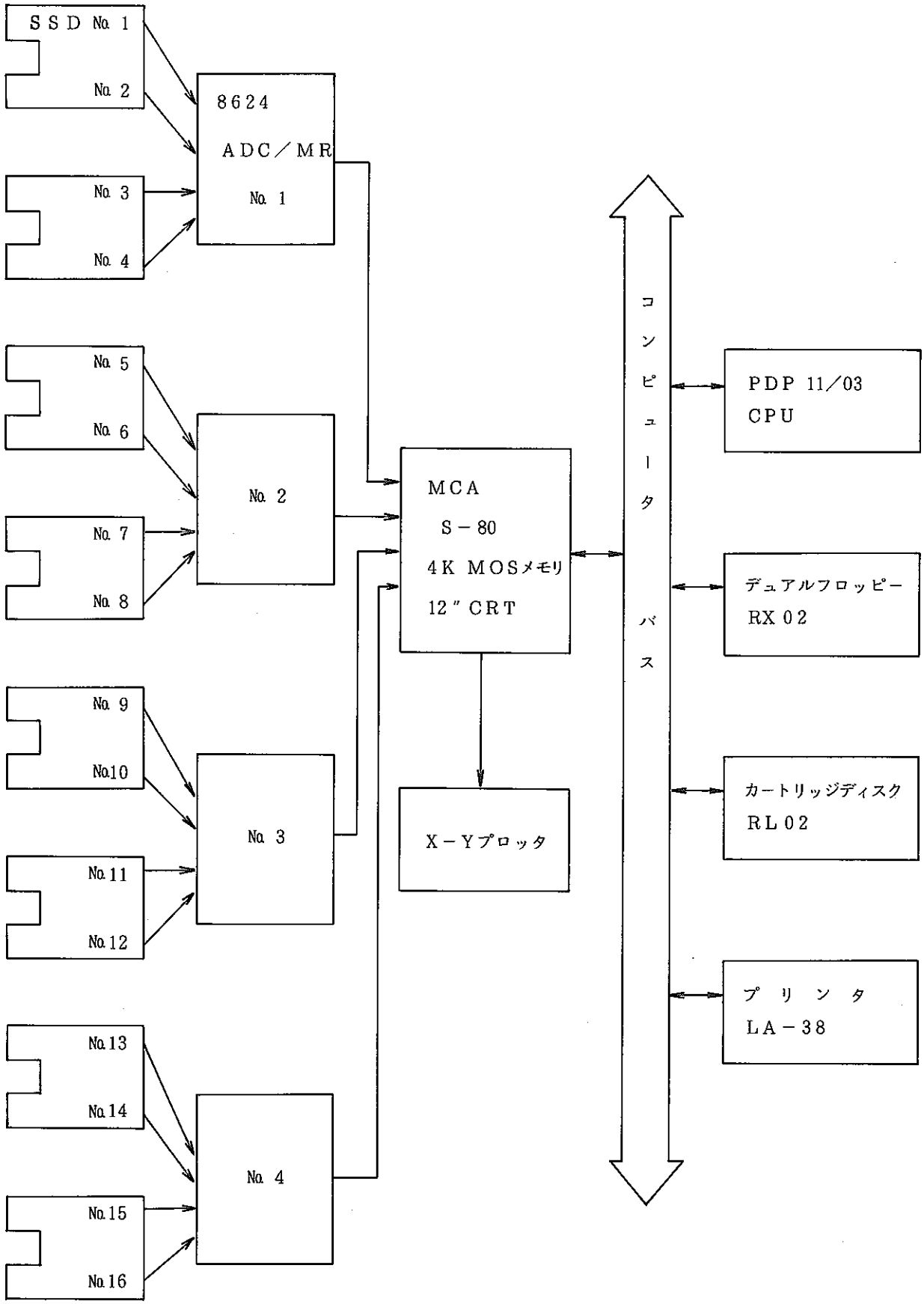


図1　α線自動解析装置構成図

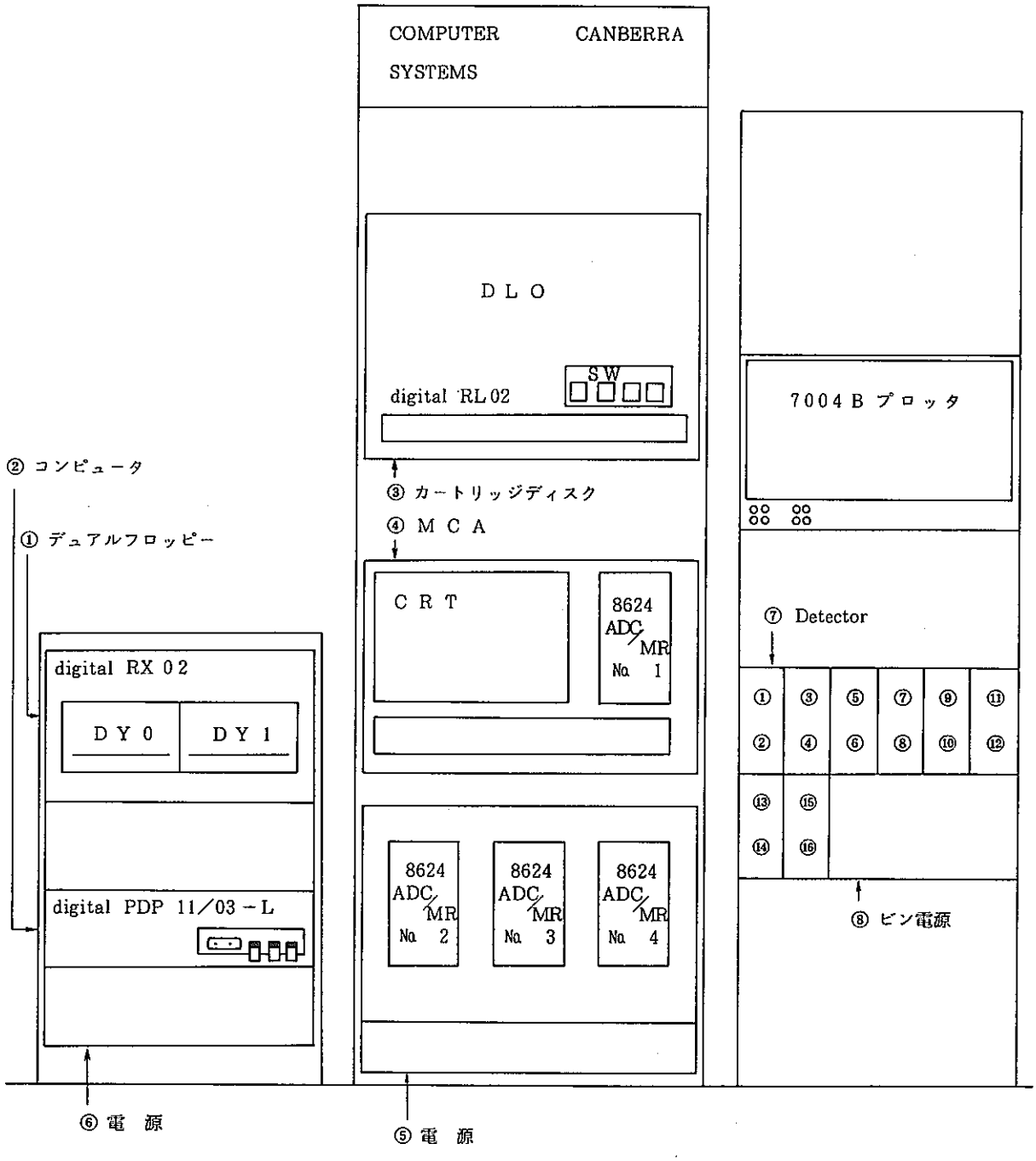


図2 α線自動解析装置外観図

表1 主 な 測 定 条 件

ADC／MR

ADC NO.	LLD	ULD	GAIN
1	0.10	10.0	256
2	0.10	10.0	256
3	0.10	10.0	256
4	0.10	10.0	256

MCA（ADC NO.とCRT UNIT NO.およびREGIONの関係）

ADC NO.（UNIT NO.）		メモリグループ	検出器No.	メモリチャネル	REGION
1	1.1	01−04	1	0−255	4
	1.2		2	256−511	5
	1.3		3	512−767	6
	1.4		4	768−1023	7
2	2.1	05−08	5	1024−1279	4
	2.2		6	1280−1535	5
	2.3		7	1536−1791	6
	2.4		8	1792−2047	7
3	3.1	09−12	9	2048−2303	4
	3.2		10	2304−2559	5
	3.3		11	2560−2815	6
	3.4		12	2816−3071	7
4	4.1	13−16	13	3072−3327	4
	4.2		14	3328−3583	5
	4.3		15	3584−3839	6
	4.4		16	3840−4095	7

5. 操　作

5−1　システムの起動

5−1−1　システム立上げ

操　　作	備　　考
1) 図1，図2に従いシステムが結線されていることを確認したのち安定化電源をONにする。	1) 通常システムは，常に通電している。
2) メインスイッチをONにする。	2) 図2⑤，⑥キャビネット後面下部に電源スイッチがある。
3) コンピュータPDP 11／03（以下CPUと記す。）多重波高分析器（以下MCAと記す），デュアルフロッピーディスク（以下FDと記す），カートリッジディスク（以下CDと記す。），ビン電源のスイッチをONにする。	3) CPU，（図2④），FD(図2①)CD（図2③），は背面に電源スイッチがある。MCA（図2④）はコンソール左下面にスイッチがある。ビン電源（図2⑧）は前面にスイッチがある。
4) プリンタは使用時に電源を入れる。	

5−1−2　CPUの起動

操　　作	備　　考
1) CDのLOADボタンを押す。	1) READYランプが点灯してから次の操作に移る。
2) プリンタのスイッチをONにする。	
3) CPUの RESTART スイッチを上げる。	3) HALTスイッチが上になっており，AUXスイッチがONになっていることを確認してから操作する。
4) プリンタに右記がプリントアウトされる。DLと入力し RETURN キーを押す。	4)　28 START？　DL ↲ タイプミスした時は，DELETE キーを押し，入力しなおす。
5) プリンタに右記がプリントアウトされ，入力待ちの状態となる。：の後に日付をdd−mmm−yyの順に入力し，RETURN キーを押す。 ：の後にhh：mmの順に現在時刻を入力し，RETURN キーを押す。	5) RT−11SJ (S) V04.00E SET TT QUIET Please enter Today's date：23−OCT−85 ↲ Current time ：14：32 ↲
6) .（ポイント）をプリントアウトし，停止するのでR CLASSと入力する。右記がプリントアウトされα線自動解析プログラムが使用可能となる。	6) .R CLASS ↲ CLASS V 04.24−RT 16−NOV−77

5−2　MCAの操作

5−2−1　ADCの設定

操　　作	備　　考
1) MCAのコンソール左下のGraticule・Intensityボリュームで画面の明るさを調整する。	
2) FUNCTION ロータリースイッチをADCの位置にし SELECT キーを押す。	2) SELECT キーを押すと，その時点でのADCの設定がCRTに表示される。
3) NO キーを押して*(アスタリスク)をMODEの位置に移動する。	3) YES キーを押すとCRTの表示は消える。
4) YES キーを押して*をPHA＋の位置に移動する。	4) PHAモードを指定する。
5)「4」と STORE キーを押し，YES キーを押す。	5) ADC／MRの初期設定は1入力である。4入力へ変更するためこの操作を行う。
6) *がMEMORYの位置にあることを確認してから「1−4」と押し STORE キーおよび YES キーを押す。	6) MCA上のチャネル割りのため，この操作を行う。この操作でADC＃1は，1Kチャネル，CONVERSION GAIN 256，DIGTAL OFFSET0と設定される。ADC＃2は「5−8」ADC＃3は「9−12」，ADC＃4は，「13−16」と設定する。表1参照
7) CRT上にREMOTE？と表示されるので NO キーを押す。	7) REMORTは，データの転送およびMCA上のスペクトル解析時に使用する。
8) ADC＃1の設定が終了しCRT上のADC設定状況が消去される。 続けてADC＃2の設定を行う場合は SELECT キーを押す。	
9)「2」を押し STORE キーを押すとCRT上にADC＃2の設定が右記のように表示される。	9) *ADC＃2　1 INPUT MODE = UNAS
10) NO キーを押すと*は，MODEの位置に移動する。YES キー，NO キーを押して*をPHA＋の位置に移動する。	
11)「4」と押し STORE キーを押す。YES キーを押し*をMEMORYの位置に移動する。	
12)「5−8」と押し STORE キー，YES キーを押す。	12) ADC＃3は「9−12」ADC＃4は「13−16」と入力する。
13) CRT上にREMORTE？と表示されるので NO キーを押す。以上でADC＃2の設定が終了する。	

操　　作	備　　考
14) ADC＃3，＃4についても，8)～13)の操作を行う。	

CRT表示（ADC設定前操作2.実行）

＊ADC＃1　1　INPUT
MODE　PHA＋
MEMORY＝B（01－16）〔　4K〕　GAIN＝　4K　OFFSET＝0
X＝　OK？

CRT表示（ADC設定後操作2.実行）

＊ADC＃1　4　INPUTS
MODE　PHA＋
MEMORY＝B(01－04)〔　1K〕　GAIN＝.2K　OFFSET＝0
X＝　OK？

5－2－2　MEMORYの設定

操　　作	備　　考
1) FUNCTION ロータリースイッチをMEMORYの位置にし SELECT キーを押す。 2) CRT上にMEMORYの設定が表示される。下段が＃1B(01－04)，＃2B(05－08)，＃3B(09－12)，＃4B(13－16)と表示されていることを確認する。 3) ＊は5Bの位置にある。「01－16」と押し，STORE キー，YES キーを押すと設定は終了し，UNIT＃5が使用可能となる。	2) 5－2－1の操作6)，12)の設定によりADC NOとMCAチャネルは1K単位(256チャネル×4)で対応している。表1参照 3) この操作で，FUNCTION ロータリースイッチが STATUS の時 SELECT キー，「5」，STORE キーを押すことにより全検出器のα線スペクトルをCRTに表示できる。

CRT 表示（MEMORY 設定前操作 1.実行）

UNIT = * #5B(00-00)　#6B(00-00)　#7B(00-00)　#8B(00-00)
UNIT = #1B(01-04)　#2B(05-08)　#3B(09-12)　#4B(13-16)
X = 01 - 16　OK ?

CRT 表示（MEMORY 設定後操作 1.実行）

UNIT = * #5B(01-16)　#6B(01-16)　#7B(01-16)　#8B(01-16)
UNIT = #1B(01-04)　#2B(05-08)　#3B(09-12)　#4B(13-16)
X =　OK ?

5－2－3　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 SELECT キーを押す。	1) CRT 上に表示されているメモリーグループに対応する ADC の PRESET が表示される。MCA 起動直後は，ADC # 1.1 の設定が表示される。
2) 「1」を打ち込み STORE キーを押す。NO キーを押し，* を LIVE の位置に移動する。	2) 他の ADC を指定する時は，表1でADC NO.と検出器の対応表に基づき，該当 ADC NO.を打ち込む。16 個の検出器は ADC 別および単独に設定できる。
3) 測定時間を入力し，STORE キーを押す。	3) 時間設定は，秒単位で入力する。RE-MOTE が設定されていると測定時間の変更はできない。REMOTE の解除は操作5－2－5参照
4) YES キーを 2 回押す。	

CRT 表示（操作 2.実行）

* ADC #　1
LIVE TIME =　240000　SEC
NO COMP PRESET
X = 200000　OK ?

5－2－4　CRT表示・日付・時間の設定

操　　作	備　　考
〔CRT表示〕	
1)　FUNCTION　ロータリースイッチを STATUS の位置にする。	1)　CRTの画面切換（全体，拡大スペクトル表示）操作を行う。
2)　SELECT　キーを押す。	2)　SELECT キーを押す時点でのCRT表示のメモリー領域が表示される。 例　CRT＝（1－4） MCA起動直後では（1－16）となっている。また日付，時間も表示される。
3)　＊がCRTの位置にあることを確認する。表示させたいメモリー領域を入力する。STORE キーを押す。指定したメモリー領域がCRT上に表示されたのち，YES　キーを押す。この操作でCRT表示切換えは終了する。	3)「4」，STORE とした場合は，ADC 4（UNIT 4）のデータが表示される。表1参照。個々の検出器のデータを表示する場合は，「1.1」STORE ，「2.4」STORE と入力する。ADC 1～4までは，5－2－1の操作により設定される。全体を表示する場合は「1.16」STORE とする。5－2－2が終了している場合は「5」STORE で表示できる。
〔時間および日付の設定〕	
4)　SELECT キー，NO キーを押して，＊をTIMEの位置に移動し，時間を入力する。NO キーを押して，＊をDATEの位置に移動し，日付を入力する。	4)　MCA起動直後に操作する。時間は，hh.mm，日付は，dd.mm.yyの形で数字で入力する。

CRT表示（MCA起動直後操作4.実行）

CRT＝(01－16)〔 4K〕OF〔 4K〕＊TIME＝00：02　DATE＝26　JAN 80
ACQ DEVICES　＃1. PHA＋　＃2. UNAS　＃3. UNAS　＃4. UNAS
I／O DEVICES　＃1 TTY　＃2 TML　＃5 X－Y　＃9 GRA
X＝11.22　OK？

CRT表示（設定終了後操作2.実行）

＊CRT＝(01－16)〔 4K〕OF〔 4K〕TIME＝15：03　DATE＝23　OCT 85

ACQ DEVICES #1, PHA+ #2, PHA+ #3, PHA+ #4, PHA+

I/O DEVICES #1 TTY #2 TML #5 X-Y #9 GRA

X = 1.1 OK ?

5-2-5 データ転送(REMOTEの設定)

操作	備考
1) FUNCTION ロータリースイッチを STATUS の位置に設定する。	1) この操作は，測定終了後MCA データの転送解析時に行う。
2) SELECT キーを押して，＊がCRTの位置にあることを確認する。解析対象領域のUNIT番号を入力し，STORE キーを押す。	2) 表1参照
3) CRTに解析対象領域が表示されたことを確認してから YES キーを押す。	
4) FUNCTION ロータリースイッチを ADCの位置にし，SELECT キーを押す。 NO キーを押し，YES キーを2回押す。	4) 解析対象UNIT NO と ADC NO.が対応していることを確認する。 表1参照
5) REMOTE ? と表示されるのを確認したのち，YES キーを押す。	5) REMOTE 設定終了後MCAデータの転送，オンライン解析が可能となる。
6) MCA データの転送終了後，4)を再度行う。REMOTE ? と表示されたら NO キーを押す。	6) REMOTEを解除しないと測定時間の変更ができない。

CRT表示(操作4.実行)

＊ADC# 4 4 INPUTS

MODE= UNAS ＊PHA+ PHA- LIST

＊MEMORY=(13-16)〔 1K〕 GAIN=.2K OFFSET= 0

REMOTE ? OK ?

5-3 環境試料の測定と解析

5-3-1 測 定

操作	備考
1) 試料をホルダーにセットする。	1) 電着面がホルダーの中央にくるようセットする。電着面を傷つけないよう取扱いに注意する。

操　　作	備　　考
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。	3) 測定中真空ポンプは連続運転する。
4) 検出器の電源を入れる。	4) 真空にするためおよび印加電圧を安定させるため，5分程度待つ。
5) CLEAR キー，DATA キーを同時に押し，前のデータを消去する。	5) CRTに表示されている領域のみ消去される。 操作5－2－2でMEMORY設定を行なっている場合は，「8」を打ち込み STORE キー YES キーを押すことにより全スペクトルを消去できる。
6) 各ADCにREMORTEが設定されていないことを確認する。	6) CRT右上端の日付の下TASKの横に「R」と表示されていると，REMOTEが設定されているので，5－2－5の手順で解除する。
7) FUNTCION ロータリースイッチをPRESETの位置にして SELECT キーを押す。	7) ADC＃1.1 LIVE TIME＝ 1000 SEC NO COMP PRESET X＝ OK？ と表示される。
8) 「1」と入力し，STORE キーを押す。	8) ADC＃1 LIVE TIME＝ 1000 SEC NO COMP PRESET X＝ OK？ と表示される。他のADCの設定を行う場合は，「2」又は「3」と入力する。表1参照
9) NO キーを押し＊をLIVEの位置に移動する。	9) 例 80000秒の場合 8 0 0 0 0 STORE と打ち込む。
10) YES キーを2回押す。	10) 他のADCの設定を行う場合は，操作7)～10)を繰り返す。
11) COLLECT キーを押す。	11) ＊ADC＃1.1 START？ と表示される。

操　　作	備　　考
12) 「1」と入力し，STORE キーを押す。	12) ＊ADC＃1. START？ と表示される。他のADCの測定を行う場合は「4」又は「3」と入力する。表1参照
13) YES キーを押すと，測定開始である。	
14) 設定時間が終了すると測定終了である。	14) 設定時間前に終了させたい時は，11)，12)の操作を行い YES キーを押す。
15) 電圧をoffにする。	
16) 真空ポンプは，必ずリークした後停止する。	

5－3－2　データ転送・解析

操　　作	備　　考
1) 測定終了後 FUNCTION ロータリースイッチをSTATUSの位置にする。	
2) SELECT キーを押し，＊がCRTの位置にあることを確認する。「1.1」と打ち込み STORE キー，YES キーを押す。 検出器No.1のα線スペクトルがCRTに表示される。	2) データの転送は，検出器ごとに行う。 検出器とメモリーの関例 UNIT No. 検出器 REGION 1 1.1 No.1 4 1 1.2 No.2 5 1 1.3 No.3 6 1 1.4 No.4 7 表1参照
3) MCAの INTENS キーを押す。LEFT CORSOR キーを押す。カーソル移動キーを押して左のカーソルをピークの立上りまで移動する。LEFT CURSOR キーを押す。	
4) RIGHT CURSOR キーを押す。カーソル移動キーを押して右のカーソルをピークの立下りまで移動し，対象とする核種のピークを左右のカーソルではさむ。RIGHT CURSOR キーを押す。	4) Pu 測定の場合は，^{239,240}Pu，^{238}Pu，^{236}Pu を対象とする。
5) ENTER ROI キーを押し，ROIを設定する。3)～5)の操作を繰り返し対象ピークにROIを設定	5) ROI領域は輝度を増す。他のUNITにROIを設定する場合は，2)～5)を繰

操　　作	備　　考
する。	り返す。
6) MCAの FUNCTION ロータリースイーチをADCの位置にし SELECT キーを押す。	6) ADCパラメータがCRT上部に表示される。
7) NO キーを押したのち，YES キーを3回押す。	7) REMOTE ? と表示される。
8) YES キーを押す。	8) CRTにTASK # Rと表示される。
9) CPUが起動していることを確認する。以下プリンタのキーボード操作により入力する。	9) 起動していない場合は，操作5－1－2を行う。
10) プリンタに＊が出力されていることを確認する。	
11) フォーマットされたフロッピーディスケットをフロッピーディスクのDY1かDY0に入れる。	11) FILE NAMEは全てASPECに統一している。
12) RUN MAKAFLと入力する。以下対話形式で入力する。 ＊RUN MAKAFL ↲ ROUTINE TO SETUP ALPHA DATA FILE NAMES ① USE DEFAULT FILE DEVICE DL0 ? N ↲ ② TYPE DESIRED DEVICE NAME : DY0 ↲ ③ USE DEFAULT FILE NAME ASPEC ? Y ↲ ④ CREATE A NEW DATA FILE ? N ↲	12) MAKAFLは，デバイス機器，ファイル名の登録および新データファイルの作成に使用している。この例では，デバイス機器DY0ファイル名ASPECで登録している。 ① デバイスの設定 ② デバイスをDY0に指定 ③ ファイル名をASPECに指定 ④ 新データファイルの作成以外はN又はNOと入力する。 操作5－5参照
13) ＊がプリントされたらRUN PUTS 80と入力し，フロッピーにデータを転送する。検出器No.1の場合を下記に示す。 ＊RUN PUTS 80 ↲ BACK GROUND SPECTRUM ? N ↲ ① SPECTRUM INDEX : ? 136 ↲ ② MEMORY REGION : ? 4 ↲ ③ DETECTOR : ? 1 ↲ GEOMETRY : ? 1 ↲ ④ VOLUME (ML) : ? 1 ↲ B. G. SPECTRUM No. : 1 ⑤ SPIKED ISOTOPE No. (1 TO 3) : ? 3 ↲	13) データ転送プログラム ① ファイルのインデックスNo. ② 表1参照 ③ 検出器No. ④ 供試量 ⑤ 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あり，No.

操　　作	備　　考
	はその番号。9.スペクトランプログラム実行例，表3参照
⑥ VOLUME OF SPIKED ISO.：? 2 ↲	⑥ 上記のデータからスパイクした量。
⑦ SAMPLE ID.：? MCH−17 PU ↲	⑦ 試料の名前
⑧ SAMPLE DESCRIPTION：? HIRAGAI ↲	⑧ 試料の形状
⑨ DATE SAMPLED (1−JAN−85)：? ↲	⑨ 日付が違うときは日−月−年で入力する。
14) ＊がプリントされたらMCAからディスケットへのデータの転送が終る。	
15) ＊の後にRUN ALPHAと入力する。下記に従って入力する。	15) データ解析プログラム
＊RUN ALPHA ↲	
① SPECTRUM INDEX (0 FOR MCA)：? 136 ↲	① 解析するインデックスNo.
② LIBRARY：? 5 ↲ AUTOMATIC PEAK SERCH ? N ↲	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。 9.スペクトランプログラム実行例参照
16) 解析結果が出力された後 DO YOU WISH TO SAVE ANALYZED DATA ? とプリントされるのでYと入力する。	16) 必ずYまたは，YESと入力する。

解析結果出力例（下線部入力箇所）

```
*RUN ALPHA
        SPECTRUM INDEX(0 FOR MCA):?      136 ↓
        LIBRARY :?                       5 ↓
        AUTOMATIC PEAK SERCH ?           N ↓

************************  ALPHA SPECTRUM ANALYSIS ***********  21-JAN-86 **********

SPECTRUM INDEX NO. 136          SAMPLE ID.:     MSH-17 PU
SAMPLE DESCRIPTION:     HIRAGAI
REGION NO.  4           DETECTOR NO.  1         GEOMETRY NO.  1
SAMPLE VOLUME  893.30(ML)       SPIKED ISOTOPE VOLUME    0.50(ML)
B.G. SPECTRUM NO. 1     SAMPLE DATE :   14-JUN-85
LIBRARY NO. 5

..............................................................................
ISOTOPE  ACTIVITY (UCI/ML)       ERR                COUNTS              B.G. COUNTS

 PU-239  5.44032E-11             9.37588E-12          37.               1.
 PU-238  3.95660E-12             3.13321E-12           4.               4.

SPIKED ISO.:    PU-242
COLLECTION RATE:         8.88969E+01  %
ERROR:                   5.01190E-02
COUNTS:                       530.
B.G. COUNTS:                    1.

EFFICIENCY               2.86729E+01  %
B.G. COLLECT TIME:         240000.  SEC

COLLECT TIME:               80000.  SEC

..............................................................................
        UNDEFIND PEAKS REPORT
      FROM        TO        PEAK(CH)        COUNTS       B.G.COUNTS

        NO UNDEFINED PEAK
******************************  END  **********************  21-JAN-86 **********

DO YOU WISH TO SAVE ANALYZED DATA?      Y ↓

*
```

5－4　エネルギー校正・効率校正・B.G測定

5－4－1　エネルギー校正

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。	1) 線源の取扱は，綿手を着用しピンセットで取扱う。表面を傷つけないよう注意する。
2) 線源をホルダーにセットし，検出器に取り付ける。	2) ホルダーはMix線源専用ホルダーを使用する。
3) 操作5－3－1に従って測定する。	3) 現在使用しているMix線源は，0.15 μCiと高い放射能を有しており，測定時間は，100秒程度でよい。
4) 測定終了後CRTにα線スペクトルを表示させる。	4) 操作5－2－4参照
5) MCAの INTENS キーを押す。LEFT CURSOR キーを押す。カーソル移動キーを押して左のカーソルをピークの立上りまで移動する。LEFT CURSOR キーを押す。	
6) RIGHT CORSOR キーを押す。カーソル移動キーを押して右のカーソルをピークの立上がりまで移動し，対象とする核種のピークを左右のカーソルではさむ。RIGHT CORSOR キーを押す。	
7) ENTER ROI キーを押し，ROIを設定する。 5)～7)の操作を繰り返し，対象ピークにROIを設定する。	
8) REMOTEを設定する。	8) 操作5－2－1参照 CRTにTASK＃Rと表示される。
9) プリンタの＊の後にRUN　ACALIBと打ち込む。以下検出器No.1の場合を示し下線部を入力する。 ＊RUN　ACALIB ↲	
① REGION：？　4 ↲	① 表1参照
② DETECTOR：？　1 ↲ ENERGY CALIBRAION？ Y ↲ MANUAL ENTRY？　N ↲	② 検出器No.
③ CALIBRATION DATE(1-APR-84)：？↲	③ 日付が違っていたら，日－月－年を入力する。
④ NUMBER OF PEAKS：？ 3 ↲ INTENSIFY CALIBRTION PEAKS(AND	④ ピークの本数

操　　作	備　　考
ONLY CALIBRATION PEAKS) WHEN DONE, TYPE RETURN.↲ PEAK №1 PEAK (CH) : 143 FW. 1M(LOW) (CH) : 14 FW. 1M(HIGH) (CH) : 6 ⑤ ENERGY (KEV) : ? 5160↲ PEAK №2 PEAK (CH) : 186 FW. 1M(LOW) (CH) : 12 FW. 1M(HIGH) (CH) : 10 ⑥ ENERGY (KEV) : ? 5490↲ PEAK №3 PEAK (CH) : 203 FW. 1M (LOW) (CH) : 12 FW. 1M(HIGH) (CH) : 10 ⑦ ENERGY (KEV) : ? 5810↲ ⑧ CALIBRATION COEFFIENTS : ENERGY = 2.065453E−03 * CH^2 +6.946812E+00*CH+4.118782E+03 FW.1M(LOW)=1.127719E−03*CH^2+ −4.192160E−01*CH+5.095820E+01 FW.1M(HIGH)=−1.676549E−03*CH^2 +6.469741E−01*CH+−5.235675E+01 ⑨ DO YOU WISH TO DO EFFICIENCY CALIBRATION ? N↲ * 10) 同様に各検出器№2～№16のエネルギー校正を行なう。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 ^{239}Puのエネルギー ⑥ ^{241}Amのエネルギー ⑦ ^{244}Cmのエネルギー ⑧ チャンネルとエネルギーの関係の式 ⑨ 計数効率は別の標準線源で校正する。 *がプリントされ終了である。

5－4－2　効率校正

操　　作	備　　考
1) 放射能強度が正確に値付けられている^{241}Am(5490	1) 線源の取扱いは，綿手を着用しピンセッ

操　　作	備　　考
KeV）の電着板を用意する。	トで取扱う。電着板に傷をつけないよう注意する。 線源強度　767.4 dpm （昭和60年3月8日現在）
2）線源をホルダーにセットし検出器に取り付ける。	
3）操作5－3－1に従って測定する。	3）測定時間は，3,000秒程度とする。
4）測定終了後CRTにα線スペクトルを表示させる。	4）操作5－2－4参照
5）MCAの INTENS キーを押す。LEFT CURSOR キーを押す。カーソル移動キーを押して左のカーソルをピークの立上りまで移動する。LEFT CURSOR キーを押す。	
6）RIGHT CURSOR キーを押す。カーソル移動キーを押して右のカーソルをピークの立下りまで移動し，対象とする核種のピークを左右のカーソルではさむ。	
7）ENTER ROI キーを押しROIを設定する。	
8）REMOTEを設定する。	8）操作5－2－1参照 CRTにTASK＃Rと表示される。
9）プリンタの＊の後にRUN ACALIBと打ち込む。以下検出器No.1の場合を示し下線部入力する。 ＊RUN ACALIB↲	
①　REGION：？　4↲	①　表1参照
②　DETECTOR：？　1↲	②　検出器No.
③　ENERGY CALIBRATION？N↲	③　エネルギー校正ではないのでNと入力する。
④　DO YOU WISH TO DO EFFICIENCY CALIBRATION？Y↲	④　効率校正なのでYと入力する。
⑤　GEOMETRY NO：？　1↲	⑤　電着板の形状，これは1しか入力できない。
⑥　GEOMETRY DESCRIPTION：？DISK↲	⑥　電着板のこと。
⑦　CALIBRATION DATA（1-APR-8）：？↲	⑦　日付が違っていたら日－月－年で入力
⑧　MANUAL ENTRY？N↲	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　B.G SPEC NO：？　1↲	⑨　検出器のNo.
⑩　VOLUME OF AM－241（ML）：？1↲ EFFICIENCY（%）　ERR AM－241　2.57712E＋01　0.40	⑩　核種登録用プログラムに入力してある標準線源（^{241}Am）の強度の量

操　　作	備　　考
COLLECT TIME : 3000 9) ＊の後同様に検出器16個の効率校正を行なう。結果はカートリッジデスクファイルに記録される。	

5－4－3　B.G測定

操　　作	備　　考
1) 未使用の電着板をホルダーにセットし検出器に取り付ける。	
2) 操作5－3－1に従って測定する。	2) B.G測定時間は240000秒。
3) 測定終了後CRTにα線スペクトルを表示させる。	3) 操作5－2－4参照
4) REMOTEを設定する。	4) 操作5－2－1参照 CRTにTASK＃Rと表示される。
5) フォーマットされたフロッピーディスケットを用意し，フロッピーディスクのDY0かDY1に入れる。	5) PUTS 80(データ転送プログラム)実行時にカートリッジディスク中のAFLNMS, CDFに登録されたデバイスにデータファイルがない場合エラーとなる。
6) プリンタの＊の後にRUN MAKAFLと入力する。 ＊RUN MAKAFL ↲ ROUTINE TO SETUP ALPHA DATA FILE NAMES USE DEFAULT FILE DEVICE DLO ? N ↲ TYPE DESIRED DEVICE NAME : DY1 USE DEFAULT FILE NAME ASPEC ? N ① TYPE FILE NAME : BACK ↲ ② CREATE A NEW DATA FILE ? N ↲	6) 操作5.－5参照 ① ファイル名 ② すでにイニシアライズを行なってあるのでNを打つ。
7) ＊の後にRUN PUTS 80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。 ＊RUN PUTS 80 ↲ BACK GROUND SPECTRUM ? Y ↲ ① SPECTRUM INDEX : ? 1 ↲ ② MEMORY REGION : ? 4 ↲	 ① 検出器No.に対応するNo. ② 表1参照
8) ＊がプリントされるとBGはカートリッジデスクのファイル(BACK・CDF)に記録される。	

5.5 フロッピーディスケットのフォーマッティングとイニシャライズ

操　　作	備　　考
1) 新しいフロッピーディスケットを用意する。	
2) ディスケットをフロッピーディスクのDY0またはDY1の中に入れる。	2) フロッピーディスクの左側がDY0，右側がDY1
3) プリンタの CTRL キーを押したまま C を押す。.(ポイント)がプリントされる。	3) ^C
4) .の後にR FORMATと入力し，RETURN キーを押す。	4) .R FORMAT ↲
5) *(アスタリスク)がプリントされる。*の後にDY0：と入力し，RETURN キーを押す。	5) *DY0：↲ 右側のフロッピーディスクの場合は，DY1：と入力する。
6) DY0：/FORMAT－Are you sure？とプリントされるのでY又はYESと入力し，RETURN キーを押す。*がプリントされ，フォーマットが終了する。	6) DY0：/FORMAT－Are you sure？Y ↲ ?FORMAT-I-Formattins com-Plete *
7) CTRL キーを押したまま C を押す。.(ポイント)がプリントされる。.の後にINIT DY0：と入力し，RETURN キーを押す。	7) *^C .INIT DY0：↲
8) DY0：/Initialize：Are you sure？とプリントされるのでYまたはYESと入力し，RUTURN キーを押す。.がプリントされイニシャライズが終了する。	8) DY0：/Initialize；Are you sure？Y ↲ .
9) .(ポイント)の後にDIR DY0：と入力し，RETURN キーを押す。	9) ディスケットのFILEとBLOCKを確認する。 .DIR DY0：↲ 21－Jan－86 0 Files，0 Blocks 974 Free blocks
10) .(ポイント)の後にR CLASSと入力し，RETURN キーを押す。	10) CLASSモードにする。 .R CLASS↲ CLASS VO4.24－RT 16－NOV－77 *
11) *がプリントされる。RUN MAKAFLと入力	11) *がプリントされる(CLASSモード

操　　作	備　　考
し，RETURN キーを押す。以下下線部を入力する。 ＊RUN MAKAFL ↲ ROUTINE TO SETUP ALPHA DATA FILE NAMES ① USE DEFAULT FILE DEVICE DL0 ?N ↲ ② TYPE DESIRED DEVICE NAME：DY0 ↲ ③ USE DEFAULT FILE NAME ASPEC?N ↲ ④ TYPE FILE NAME：TEST ⑤ CREATE A NEW DATA FILE ? Y ↲	になる）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登録・作成プログラム ① DL0はカートリッジディスクのディバイスである。 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 N を を打つ。 ④ 名前は英字で始まる6文字以内を入れる。 ⑤ 新しいデータファイルを作成するときはYと入力する。データファイルの登録を行うときはNと入力する。
12) ＊がプリントされたのち，CTRL キーを押したまま，C を押す。	12) RT－11オーペレーティングモードに復帰する。
13) .（ポイント）の後にDIR DY0：と入力し，RETURN キーを押す。ファイル名，ブロックの確認を行う。以上で新データファイルの作成が終了する。	13) .DIR DY0：↲ 22－Jan－86 TEST .CDF 370 30－Aus－85 TESTH .CDF 555 30－Aus－85 2 Files，925 Blocks 49 Free blocks MAKAFLは，デバイス機器名，およびファイル名を登録するプログラムである。デバイス機器名，ファイル名は，カートリッジディスク中のAFLNMSCDFに登録されPUTS 80，ALPHA などのプログラムに使用される。フロッピーディスケットのファイル名が異なる場合は，MAKAFLを実行しデバイス機器ファイル名を登録すること。

5－6　スペクトランプログラム

下記に示すプログラムはR　CLASSにおいて＊がプリントアウトされている場合＊RUN　PROGRAM名で実行できる。

PUTS80	S－80 MCAからディスク上へのデータの転送
GETS80	ディスク上からS－80 MCAへのデータの転送
GETTTY	ディスク上からプリンタへのデータの転送
MAKAFL	データファイルの登録及び作成
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からプリンタへのチャネルとカウントのデータの転送

6. 計　算

α線放出核種の濃度計算法

分析試料中のα線を放出する着目核種は，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。

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

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

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

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

ここで

C　：核種の放射能濃度（$\mu Ci/cm^3$）

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 ： 着目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）

E ： 計数効率（%）

σ_E ： 計数効率誤差

W ： 試料量（cm^3）

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。

$$E = \left(\frac{K}{t} - \frac{K_b}{t_b}\right) \cdot \frac{100}{ST}$$

$$\sigma_\varepsilon = E \cdot \sqrt{\frac{K \cdot t_b^2 + K_b \cdot t^2}{(K \cdot t_b - K_b \cdot t)^2} + \left(\frac{\sigma_{ST}}{ST}\right)^2}$$

E ： 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_E ： 計数効率の誤差

これらの計算において，スパイク核種および効率用核種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

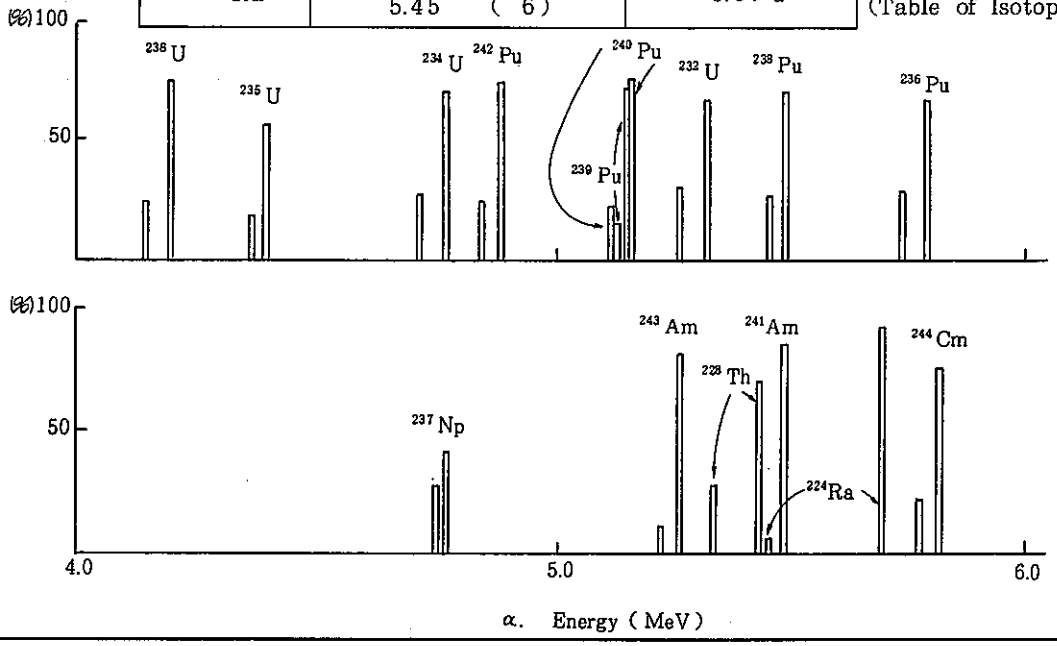
$T_{1/2}$： 半減期

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 1987年)



8. 点　　検

1）定期点検

(1) 3ケ月に一度，エネルギー校正，効率校正等の点検を行う（表－2）。

表－2　Si 半導体検出器定期点検表

項目 / 検出器No.	月日	エネルギー校正（60 sec. MeV）			計数効率(%)（3000秒）^{241}Am 85.3.8 作成	バックグランド値（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）（counte）
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）							

9. スペクトランプログラム実行例

```
*RUN MAKAFL ↓

ROUTINE TO SETUP ALPHA DATA FILE NAMES

USE DEFAULT FILE DEVICE DL0 ?  N ↓
TYPE DESIRED DEVICE NAME:  DY0 ↓
USE DEFAULT FILE NAME ASPEC ?  N ↓
TYPE FILE NAME:  C8501 ↓
CREATE A NEW DATA FILE ?  N ↓
```

ファイル作成プログラム

```
RUN PUTS80
        BACK GROUND SPECTRUM ?  N ↓


        SPECTRUM INDEX :?          47 ↓
        MEMORY REGION :?           5 ↓
        DETECTOR :?                6 ↓
        GEOMETRY :?                1 ↓
        VOLUME(ML) :?              50.0 ↓
        B.G.SPECTRUM NO. :         6. ↓
        SPIKED ISOTOPE NO.(1 TO 3) :?    3 ↓
        VOLUME OF SPIKED ISO. :?         0.5 ↓
        SAMPLE ID. :?              SGH-30 PU ↓
        SAMPLE DESCRIPTION :?      KAIGANSA ↓
        DATE SAMPLED(11-JUN-95)  :? ↓
```

データ転送プログラム

```
*RUN ALPHA ↓
        SPECTRUM INDEX(0 FOR MCA):?        47 ↓
        LIBRARY :?                          4 ↓
        AUTOMATIC PEAK SERCH ?              N ↓


************************  ALPHA SPECTRUM ANALYSIS ***********  11-JUN-85 **********

SPECTRUM INDEX NO. 47            SAMPLE ID.:      SGH-30 PU
SAMPLE DESCRIPTION:      KAIGANSA
REGION NO.  5            DETECTOR NO.  6          GEOMETRY NO.  1
SAMPLE VOLUME   50.00(ML)        SPIKED ISOTOPE VOLUME     0.50(ML)
B.G. SPECTRUM NO. 6      SAMPLE DATE :   11-JUN-85
LIBRARY NO. 4

.......................................................................................
ISOTOPE  ACTIVITY (UCI/ML)        ERR                  COUNTS                B.G. COUNTS

 PU-239  5.53140E-09              4.74089E-10          196.                  1.
 PU-238  1.69617E-10              7.69708E-11            7.                  3.

SPIKED ISO.:    PU-242
COLLECTION RATE:          7.80471E+01  %
ERROR:                    5.12872E-02
COUNTS:                        497.
B.G. COUNTS:                     1.

EFFICIENCY                3.06241E+01  %
B.G. COLLECT TIME:          240000.  SEC

COLLECT TIME:                80000.  SEC

.......................................................................................
        UNDEFIND PEAKS REPORT
      FROM        TO        PEAK(CH)        COUNTS        B.G.COUNTS

        NO UNDEFINED PEAK
******************************  END  ************************  11-JUN-85 **********


DO YOU WISH TO SAVE ANALYZED DATA?      Y ↓
```

データ解析用プログラム

```
*RUN ACALIB ↓
************************  ALPHA SPECTRUM CALIBRATION ********  11-JUN-85 **********

        REGION :?                4 ↓
        DETECTOR :?              1 ↓

        ENERGY CALIBRATION ?     Y ↓

        MANUAL ENTRY ?           N ↓

        CALIBRATION DATE(11-JUN-85) :?    25-APR-85 ↓

        NUMBER OF PEAKS :?        3 ↓

        INTENSIFY CALIBRATION PEAKS (AND ONLY CALIBRATION PEAKS).
        WHEN DONE, TYPE RETURN

                PEAK NO.  1

                PEAK         (CH) :  167
                FW.1M(LOW)   (CH) :   14
                FW.1M(HIGH)  (CH) :    6
                ENERGY (KEV)      :?       5155 ↓

                PEAK NO.  2

                PEAK         (CH) :  207
                FW.1M(LOW)   (CH) :   12
                FW.1M(HIGH)  (CH) :    6
                ENERGY (KEV)      :?       5486 ↓

                PEAK NO.  3

                PEAK         (CH) :  246
                FW.1M(LOW)   (CH) :   12
                FW.1M(HIGH)  (CH) :    6
                ENERGY (KEV)      :?       5806 ↓

CALIBRATION COEFFICIENTS:

ENERGY       =  1.718468E-03 *CH^2 +  7.585195E+00 *CH +  3.835159E+03
FW.1M(LOW)   =  6.337589E-04 *CH^2 + -2.876996E-01 *CH +  4.441901E+01
FW.1M(HIGH)  = -1.858710E-13 *CH^2 +  7.744656E-11 *CH +  6.000000E+00


        DO YOU WISH TO DO EFFICIENCY CALIBRATION ?          N ↓
*****************************  END  **********************  11-JUN-85 **********
```

エネルギーキャリブレーションプログラム

```
RUN ACALIB ↓
************************  ALPHA SPECTRUM CALIBRATION ********  11-JUN-85 **********

        REGION :?                 4 ↓
        DETECTOR :?               1 ↓

        ENERGY CALIBRATION ?      N ↓

        DO YOU WISH TO DO EFFICIENCY CALIBRATION ?                Y ↓

        GEOMETRY NO. :? 1 ↓

        GEOMETRY DESCRIPTION :?   84-01-2 AM ↓
        CALIBRATION DATE(11-JUN-85) :?    25-APR-85 ↓
        MANUAL ENTRY?   N ↓
        B.G. SPEC NO. :?          1 ↓
        VOLUME OF AM-241 (ML) :? 1 ↓

                EFFICIENCY (%)          ERR

AM241            2.89867E+01              0.59

        COLLECT TIME:        3000.  SEC



   ***************************  END  ***********************  11-JUN-85 **********
```

計数効率キャリブレーションプログラム

ライブラリー（核データ，出力例）

```
*RUN ALBEDT ↓

SOURCE:  SYS ↓
LIBRARY:  1 ↓

OPTION:  LIST ↓
DEVICE:  TTY ↓


U-232          5320.0000     26280.000          100.00000
ALL-U          4196.0000     0.1630820E+13      100.00000
END

OPTION:  EXIT ↓
```

ライブラリー1

```
*RUN ALBEDT ↓

SOURCE:  SYS ↓
LIBRARY:  2 ↓

OPTION:  LIST ↓
DEVICE:  TTY ↓


CM-244         5805.0000     6610.0000          100.00000
AM-243         5276.0000     2690050.0          100.00000
AM-241         5486.0000     158045.00          100.00000
END

OPTION:  EXIT ↓
```

ライブラリー2

```
*RUN ALBEDT ↓

SOURCE:  SYS ↓
LIBRARY:  3  ↓

OPTION:  LIST ↓
DEVICE:  TTY  ↓


U-232          5320.0000     26280.000          100.00000
U-238          4196.0000     0.1630820E+13      100.00000
U-235          4397.0000     0.2568870E+12      100.00000
U-234          4777.0000     89425000.          100.00000
END

OPTION:  EXIT
```

ライブラリー3

```
*RUN ALBEDT  ↓

SOURCE:  SYS ↓
LIBRARY:  4  ↓

OPTION:  LIST ↓
DEVICE:  TTY  ↓


PU-242         4901.0000     0.1372400E+09      100.00000
PU-239         5155.0000     8796500.0          100.00000
PU-238         5498.0000     32025.000          100.00000
END

OPTION:  EXIT ↓
```

ライブラリー4

```
*RUN ALBEDT ↓

SOURCE:  SYS ↓
LIBRARY:  5  ↓

OPTION:  LIST ↓
DEVICE:  TTY ↓


PU-242          4901.0000     0.1372400E+09     100.00000
PU-239          5155.0000     8796500.0         100.00000
PU-238          5498.0000     32025.000         100.00000
END

OPTION:  EXIT ↓

*
```

ライブラリー5

```
*RUN ALBEDT ↓

SOURCE:  SYS ↓
LIBRARY:  6  ↓

OPTION:  LIST ↓
DEVICE:  TTY ↓


PU-242          4901.0000     0.1372400E+09     100.00000
ALL-PU          5155.0000     8796500.0         100.00000
END

OPTION:  EXIT ↓

*
```

ライブラリー6

スパイク核種（出力例）

```
* RUN CHSPIK ↓
1. AM−241   2. PU−236   3. U−232   4. AM−243   5. CM−244   6. PU−242
WHICH ISOTOPE (TYPE NO.) ?      1 ↓
ISOTOPE NO. (1 TO 3): 1 ↓
OPTION : 1. SHOW      2. CHANGE
OPTION NO. :      1 ↓

1. AM−241
DATE :    8−MAR−85
ACTIVITY(DPM):              767.40000
ERR OF THAT(DPM):           13.813200
T1/2(DAYS):                 167170.00
```

表3. スパイク核種一覧表

スパイクNo. ＼ 核種		1	2	3	4	5	6
		AM−241	Pu−236	U−232	AM−243	CM−244	Pu−242
1	濃度 (dpm/mℓ)	767.4	1.743	1.122	——	0.628	3.19
	誤差 (dpm/mℓ)	13.81	0.062	0.098	——	0.021	0.090
	標定日	85. 3. 8	82. 8. 5	81. 5.15	——	85. 4. 4	85. 4. 2
2	濃度 (dpm/mℓ)	16.45	1.923	24.07	——	2.652	2.02
	誤差 (dpm/mℓ)	0.25	0.068	0.866	——	0.095	0.070
	標定日	84. 6. 1	82.10.10	85. 1.17	——	86. 1.15	83. 7.21
3	濃度 (dpm/mℓ)	26517.7	11.08	3.199	——	0.764	3.117
	誤差 (dpm/mℓ)	265.2	0.145	0.103	——	0.023	0.045
	標定日	81.10. 1	84. 5.17	86. 1.17	——	84. 5.27	84. 5.23

内部被曝管理

尿中のウランの分析法

1. 要　旨

試料を硝酸，過酸化水素で湿式酸化により完全に分解する。塩酸に溶解し，陰イオン交換分離を行ったのち，ステンレス板上に電着する。シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置でUのα線を測定する。

2. 適用範囲

本法は尿中のウランの分析に適用する。B.G 0.008 cpm，計数時間80,000秒，計数効率25%，分析回収率60%の場合B.Gの標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は0.05 pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試　薬

1) ^{232}U標準溶液：2 dpm／mℓ（正確に1 mℓを電着し当該検出器で測定し壊変率を求めておく）
2) 硝酸　HNO_3：硝酸
3) 塩酸　HCℓ　：塩酸（7+3）
4) 硫酸　H_2SO_4　：硫酸（1+19）
5) アンモニア水　NH_4OH：アンモニア水（1+1）
6) 過酸化水素水　H_2O_2（30%）
7) 過塩素酸　$HCℓO_4$（60%）
8) オクチルアルコール　$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$
9) チモールブル　指示薬：チモールブル100 mg をアルコール100 mℓ に溶解する。
10) 溶離液0.1 N塩酸：塩酸8.8 mℓを水で1 ℓにする。
11) 陰イオン交換樹脂：Dowex 1×8（100～200 mesh）を次のようにコンディショニング（conditioning）する。
    ① 樹脂500 mℓを3 ℓビーカに入れ，2 ℓの水を加えよく撹拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。
    ② 水酸化ナトリウム溶液（120 g NaOH／ℓ）を1 ℓ加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。
    ③ 1 ℓの水を加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。
    ④ 塩酸（1+1）2 ℓを加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

⑤ ①の要領で樹脂を水洗する。

⑥ 水に浸したまま保存する。

⑦ 使用直前に樹脂5 mℓを図1のカラムに詰め，水10CV，塩酸(7+3)10CVを流す。

12) 水酸化ナトリウム溶液　NaOH：水酸化ナトリウム溶液(120g／ℓ)

器　具

1) イオン交換用カラム：図1

2) 電着セル：図2

3) 電着板：厚さ1 mm，直径24.5mmのステンレス板(SUS316)

4) 電着装置

5) シリコン半導体検出器(有効面積450mm^2)

6) α線自動解析装置

7) 電熱器

4. 安　全

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

2) 過酸化水素水は酸化能力が大きく，有機物と接触すると発火等の恐れがあるので取扱いに注意する。

3) 蒸発乾固中は不測の事態に備えフードの扉を所定の位置に調節する。

4) ビーカは傷のないものを使用する。ビーカを洗浄した時，傷の有無を確認し，傷のあるものは廃棄する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 試料100mℓを500mℓコニカルビーカにとり，^{232}U標準溶液を正確に0.5 mℓ加える。オクチルアルコール1滴，硝酸50mℓを加え時計皿で蓋をして蒸発乾固する。	1) オクチルアルコールは発泡防止のため加える。蒸発乾固中は不測の事態に備えフードの扉を所定の位置に調節する。 多数の試料を同時に処理する場合，操作上の誤りを防ぐため操作の都度記録あるいはマーカを使用するなどし，その操作が終了した旨の確認を行う。
2) 放冷後，硝酸20mℓを加え，時計皿で蓋をして蒸発乾固する。	
3) 放冷後，硝酸20mℓ，過酸化水素水10mℓを加え	3) 過酸化水素水は急激に反応しないこと

操　　作	備　　考
時計皿で蓋をして蒸発乾固する。	を確認しながら徐々に加える。残渣が白くなるまでこの操作を繰り返す。
4) 放冷後，塩酸10mℓを加え蒸発乾固する。	
5) 放冷後，塩酸(7+3)100mℓを加え時計皿で蓋をして加熱溶解する。	
6) 冷却後，メンブランフィルタ(3.0μm, 47mmφ)を用いてろ過する。ろ液は200mℓビーカに受ける。塩酸(7+3)で洗浄し，残渣は捨てる。	
7) この溶液をあらかじめ調整してあるイオン交換カラムに流速1mℓ/min以下で通す。	
8) 塩酸(7+3)を10mℓずつ8回順次カラムを洗浄する。溶離液50mℓを流しウランを溶離し，溶出液は50mℓビーカに受け蒸発乾固する。	
9) 過塩素酸1mℓを加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	9) 過塩素酸は可燃物と接触すると発火の危険があるので取扱いに注意すること。
10) 硫酸(1+19)10mℓを加え加熱溶解する。	
11) 冷却後チモールブル指示薬を1滴滴下する。	
12) チモールブルのピンク色が黄色に変色するまで撹拌しながらアンモニア水(1+1)を滴下する。	
13) よく撹拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸(1+19)を滴下する。硫酸(1+19)を過剰に3滴滴下する。	13) この操作でpHが約2になる。
14) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカを水で洗い，洗液も加える。	14) 電着セルを図2に示す。
15) 白金電極の先が電着液につかるようにし，電着装置にセットする。DC1Aを2時間以上通電する。	
16) 2滴のアンモニア水(1+1)を滴下しさらに1分間通電する。	
17) 装置からセルを外し，電着液を捨てる。セルの内側をよく水洗したのち，電着板を取り出す。	
18) 電着板を水でよく洗い乾燥後電熱器上で5分間加熱する。	
19) 電着試料はシリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	19) 測定解析はα線自動解析装置取扱いマニュアルに従う。

6. 計　算

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

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

$$R = \frac{\frac{S_2}{t_s} - \frac{B_2}{t_b}}{\frac{E}{100} \cdot K} \cdot 100$$

ここで,

C　：　$^{234+238}$U 放射能濃度（pCi／ℓ）

σC　：　$^{234+238}$U 放射能濃度の誤差

K　：　スパイクしたU－232量（dpm）

σk　：　スパイクしたU－232量の誤差

t_s　：　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U－234チャンネル計数値プラスU－238計数値（counts）

S_2　：　試料測定におけるU－232チャンネル計数値（counts）

B_1　：　B.G測定におけるU－234チャンネル計数値プラスU－238計数値（counts）

B_2　：　B.G測定におけるU－232チャンネル計数値（counts）

R　：　回 収 率（%）

E　：　計数効率（%）

W　：　供 試 量（ℓ）

7. 文　献

1）尾方　昇：海水中のウランの採取　(1)日本原子力学会誌 10 (12) 672－678 (1968)

2）S.B. Savvin：Analytical Use of Arsenazo Ⅲ

(Ⅰ) Talanta 8 673－685 (1961)

(Ⅱ) ibid 11 1－6 (1964)

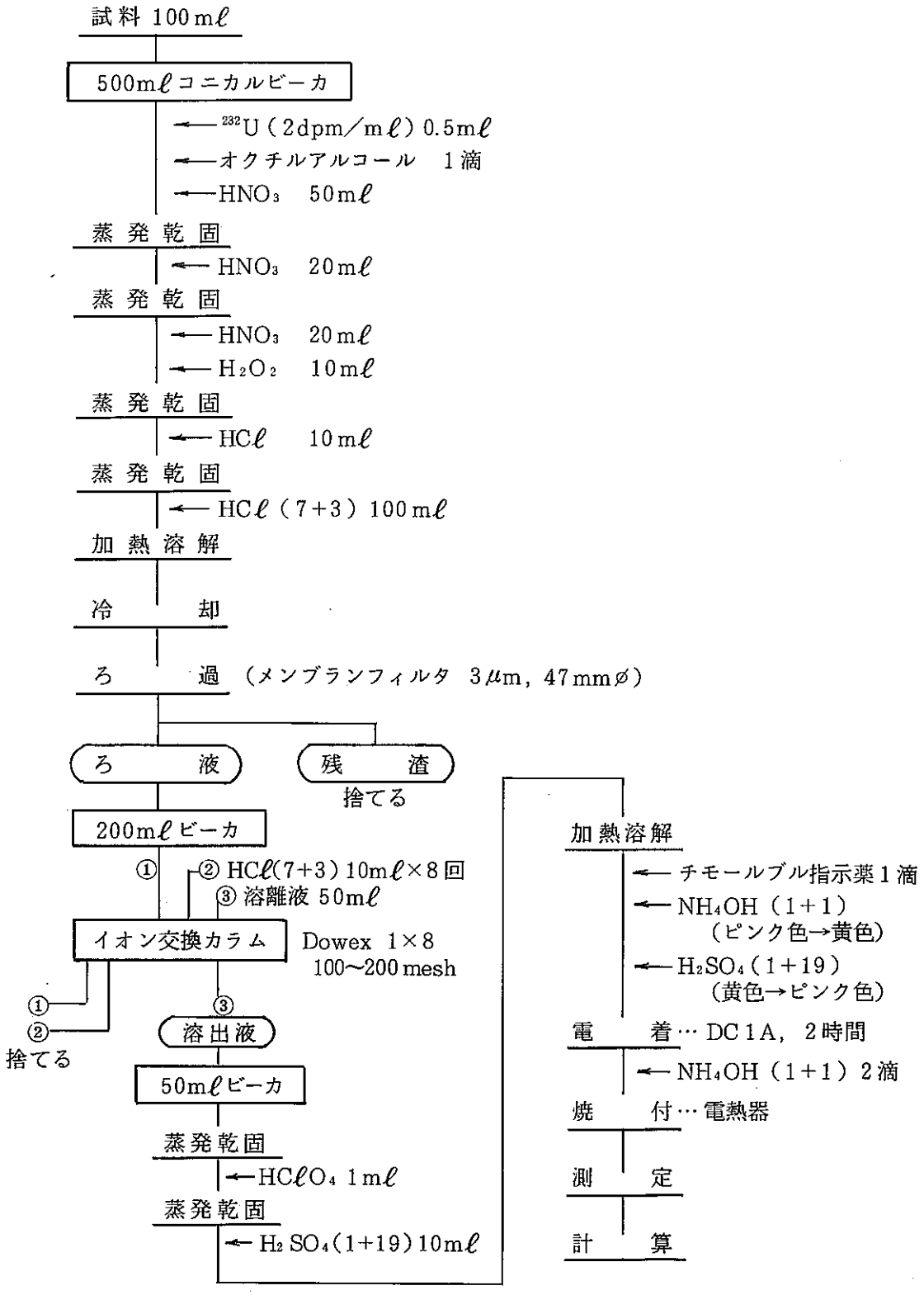
(Ⅲ) ibid 11 7－19 (1964)

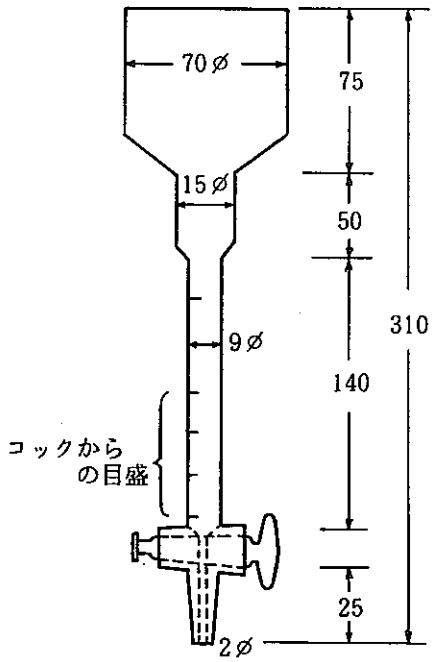
3）阪上正信，市川倫夫：微量ウランのケイ光定量，分析化学 10, 645－651 (1961)

4）赤石　準，矢部　明：固体蛍光法によるウランの定量法　JAERI－memo 3622 (1969)

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

8. 工程図





材質：パイレックスガラス　　単位 mm

図1　イオン交換カラム

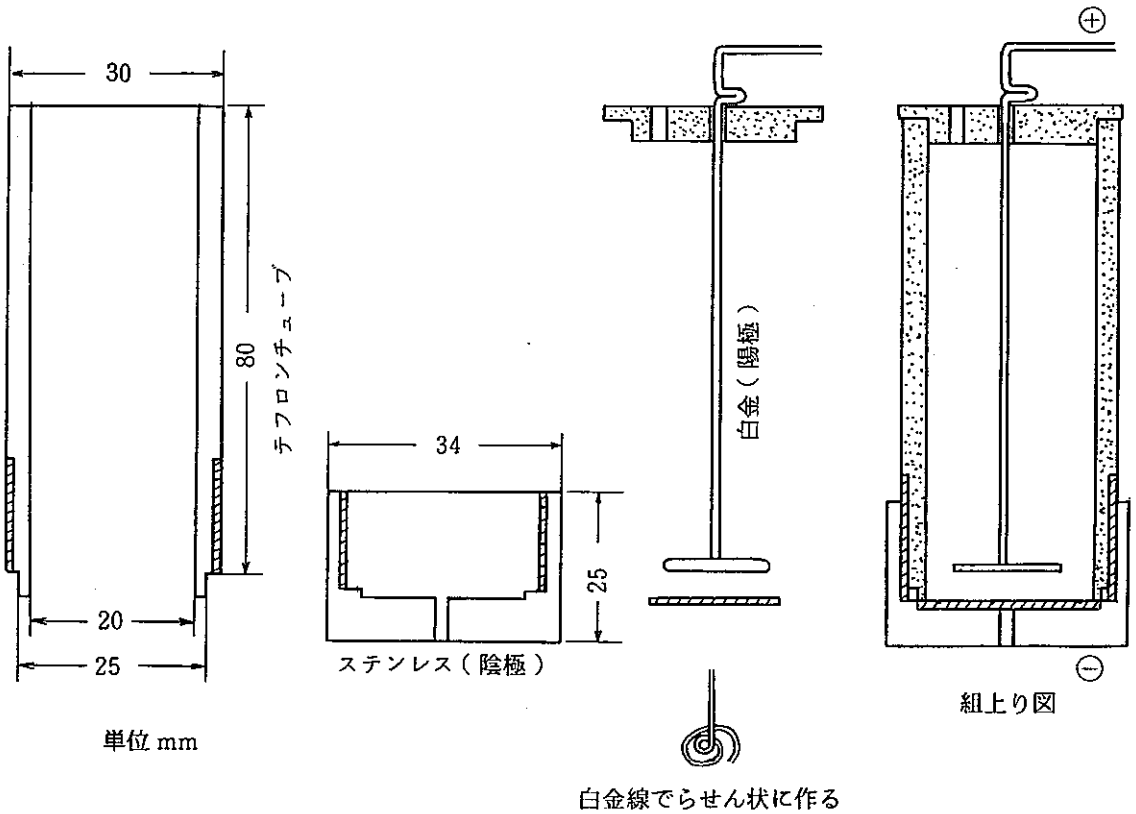


図2　電　着　セ　ル

尿中の^{239,240}Puの分析法（イオン交換法）

1. 要　旨

試料を硝酸，過酸化水素水で湿式酸化により完全分解する。硝酸に溶解し，陰イオン交換分離を行ったのち，ステンレス板上に電着する。シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で定量する。

2. 適用範囲

本法は，尿中のプルトニウムの分析に適用する。B.G 0.008 cpm，計数時間80,000秒，計数効率25％，分析回収率60％の場合B.Gの標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は，0.05 pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試　薬

1) ^{236}Pu標準溶液：2 dpm／mℓ（正確に1 mℓを電着し当該検出器で測定し壊変率を求めておく）
2) 硝酸　HNO_3：硝酸，硝酸（3＋2）
3) 塩酸　HCℓ：塩酸（7＋3）
4) 硫酸　H_2SO_4：硫酸（1＋19）
5) アンモニア水　NH_4OH：アンモニア水（1＋1）
6) 過酸化水素水　H_2O_2（30％）
7) 過塩素酸　$HClO_4$（60％）
8) オクチルアルコール　$CH_3(CH_2)6CH_2OH$
9) チモールブル指示薬：チモールブル100 mgをアルコール100 mℓに溶解する。
10) 溶離液　フッ化水素酸－硝酸混合溶液（HF 0.01 M－HNO_3 0.4 M）：フッ化水素酸（46％）0.4 mℓと硝酸30 mℓを混合し水で1ℓとする。
11) フッ化水素酸　HF（46％）
12) 陰イオン交換樹脂：Dowex 1×8（100～200 mesh）を次のようにコンディショニング（Conditioning）する。
    ① 樹脂500 mℓを3ℓビーカに入れ，2ℓの水を加えよく撹拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。
    ② 水酸化ナトリウム溶液（120 gNaOH／ℓ）を1ℓ加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

③ 塩酸(1+1)2ℓを加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

④ ①の要領で樹脂を水洗する。

⑤ 水に浸したまま保存する。

⑥ 使用直前に樹脂10mℓを図1のカラムにつめ，水10CV, HNO_3(3+2)10CVを流す。

13) 水酸化ナトリウム溶液　NaOH：水酸化ナトリウム溶液(120g/ℓ)

器　具

1) イオン交換カラム：図1

2) 電着セル：図2

3) 電着板：厚さ1mm，直径24.5mmのステンレス板(SUS316)

4) 電着装置

5) シリコン半導体検出器(有効面積450mm^2)

6) α線自動解析装置

7) 電熱器

4. 安　全

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

2) 過酸化水素水は酸化能力が大きく，有機物と接触すると発火等の恐れがあるので取扱いに注意する。

3) 蒸発乾固中は不測の事態に備えフードの扉を所定の位置に調節する。

4) ビーカは傷のないものを使用する。ビーカを洗浄した時，傷の有無を確認し，傷のあるものは廃棄する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 試料500mℓを1ℓコニカルビーカにとり，^{236}Pu標準溶液0.5mℓ，オクチルアルコール1滴，硝酸200mℓを加え時計皿で蓋をして蒸発乾固する。 2) 放冷後，硝酸30mℓを加え，時計皿で蓋をして蒸発乾固する。	1) オクチルアルコールは発泡防止のため加える。蒸発乾固中は不測の事態に備えフードの扉を所定の位置に調節する。 多数の試料を同時に処理する場合，操作上の誤りを防ぐため操作の都度記録あるいはマーカを使用するなどし，その操作が終了した旨の確認を行う。

操　　作	備　　考
3) 放冷後，硝酸20mℓ，過酸化水素水10mℓを加え時計皿で蓋をして蒸発乾固する。	3) 過酸化水素水は急激に反応しないことを確認しながら徐々に加える。残渣が白くなるまでこの操作を繰り返す。
4) 放冷後，硝酸(3+2)100mℓ，過酸化水素水1mℓを加え加熱溶解する。	
5) 冷却後，メンブランフィルタ(3.0μm, 47mmφ)を用いてろ過する。ろ液は200mℓビーカに受ける。硝酸(3+2)で洗浄し，残渣は捨てる。	
6) この溶液をあらかじめ調製してあるイオン交換カラムに流速1mℓ/min以下で流す。	
7) 硝酸(3+2)を10mℓずつ10回，塩酸(7+3)を10mℓずつ10回カラムに通し洗浄する。	
8) 溶離液50mℓを流しプルトニウムを溶離し，溶出液は50mℓビーカに受け蒸発乾固する。	
9) 過塩素酸1mℓを加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	9) 過塩素酸は可燃物と接触すると発火の危険があるので取扱いに注意する。
10) 硫酸(1+19) 10mℓを加え加温溶解する。	
11) 冷却後チモールブル指示薬を1滴滴下する。	
12) チモールブルのピンクが黄色に変色するまで撹拌しながらアンモニア水(1+1)を滴下する。	
13) よく撹拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸(1+19)を滴下する。硫酸(1+19)を過剰に3滴滴下する。	13) この操作でpHが約2になる。この溶液が電着液になる。
14) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカを水で洗い，洗液も加える。	14) 電着セルを図2に示す。
15) 白金電極の先が電着液につかるようにし，電着装置にセットする。DC1Aで2時間以上通電する。	
16) 2滴のアンモニア水(1+1)を滴下し，さらに1分間通電する。	
17) 装置からセルを外し，電着液を捨てる。セルの内側をよく水洗したのち，電着板を取り出す。	
18) 電着板を水でよく洗い乾燥後電熱器上で5分間焼付ける。	
19) 電着試料はシリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	19) 測定・解析はα線自動解析装置取扱いマニュアルに従う。

6. 計　算

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

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

$$R = \frac{\dfrac{S_2}{t_s} - \dfrac{B_2}{t_b}}{\dfrac{E}{100} \cdot K} \cdot 100$$

ここで

C　：　Pu－239, 240 放射能濃度（pCi／ℓ）

σC：　Pu－239, 240 放射能濃度の誤差

K　：　スパイクした Pu－236 量　　（dpm）

σk：　スパイクした Pu－236 量の誤差

t_s　：　試料測定時間（分）

t_b　：　B.G 測定時間（分）

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

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

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

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

R　：　回 収 率（%）

E　：　計数効率（%）

W　：　供 試 量（ℓ）

7. 文　献

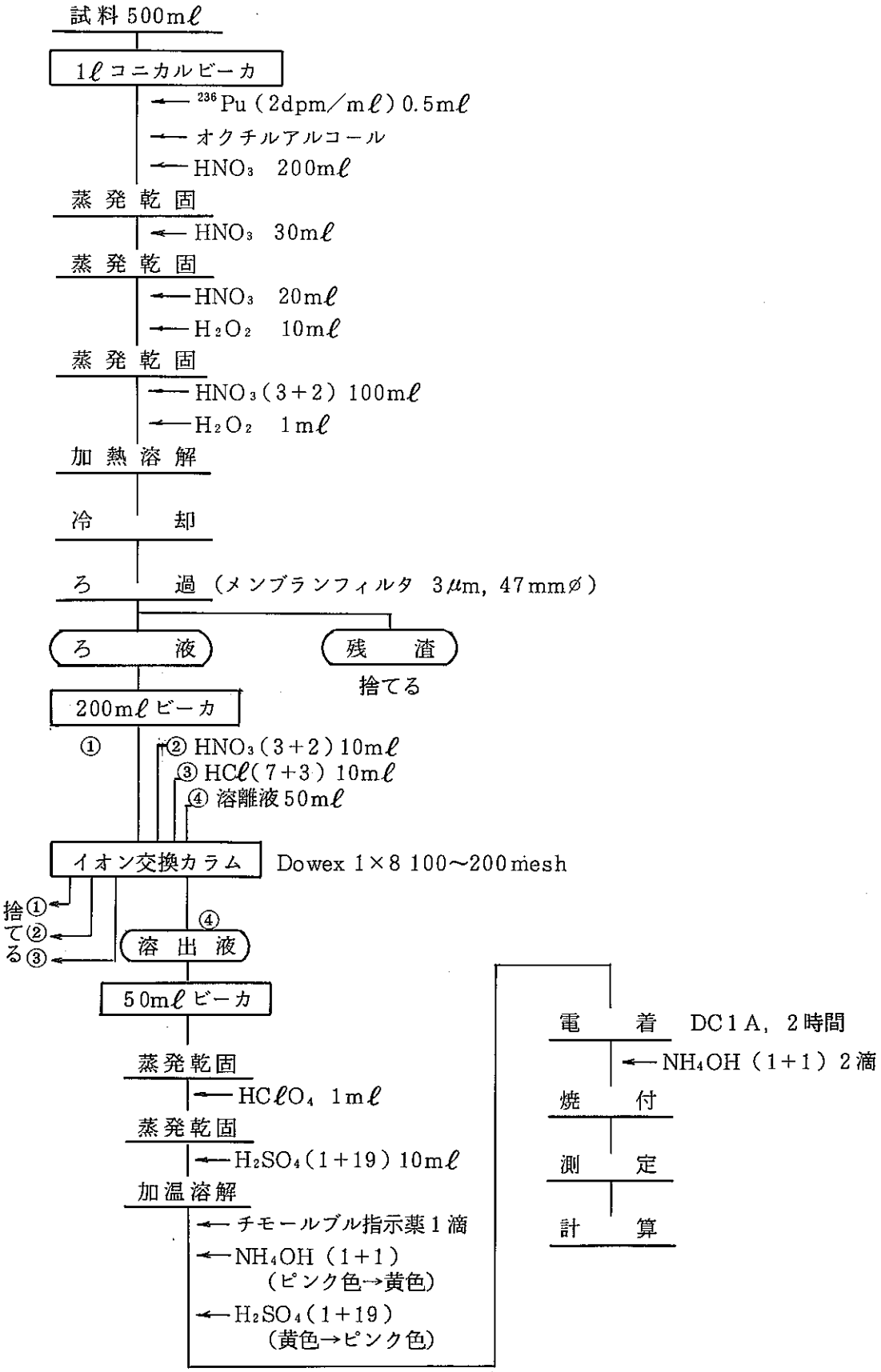
1）井上義和，阪上正信　：　Journal of Radiation Research　11－2, 98～106（1970）

2）Norton Y. Chu　：　Anal. Chem,　43(3),　449（1971）

3）長沢，坏　：　原燃公社東海事業所資料，No.9　極微量プルトニウムの分析法の研究（昭和42年6月5日）

4）阪上正信，今井利夫　：　第15回日本放射線影響学会（1972, 1A－21）

8. 工程図


試料 500mℓ
1ℓコニカルビーカ
←^{236}Pu (2dpm/mℓ) 0.5mℓ
←オクチルアルコール
←HNO_3 200mℓ
蒸発乾固
←HNO_3 30mℓ
蒸発乾固
←HNO_3 20mℓ
←H_2O_2 10mℓ
蒸発乾固
←HNO_3(3+2) 100mℓ
←H_2O_2 1mℓ
加熱溶解
冷却
ろ過 (メンブランフィルタ 3μm, 47mmφ)
ろ液
残渣
捨てる
200mℓビーカ
①
②HNO_3(3+2) 10mℓ
③HCℓ(7+3) 10mℓ
④溶離液 50mℓ
イオン交換カラム
Dowex 1×8 100〜200mesh
捨てる
①
②
③
④
溶出液
50mℓビーカ
蒸発乾固
←$HClO_4$ 1mℓ
蒸発乾固
←H_2SO_4(1+19) 10mℓ
加温溶解
←チモールブル指示薬1滴
←NH_4OH (1+1)
(ピンク色→黄色)
←H_2SO_4(1+19)
(黄色→ピンク色)
電着
DC1A, 2時間
←NH_4OH (1+1) 2滴
焼付
測定
計算

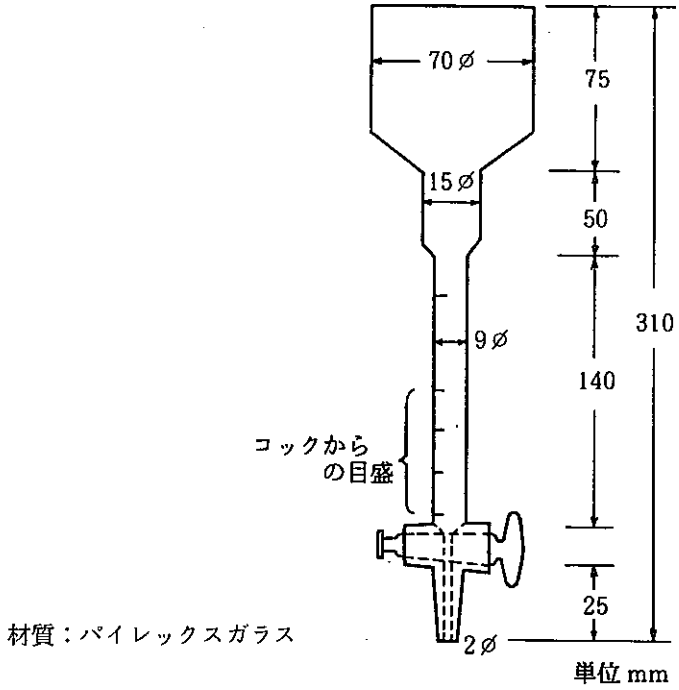


図1　イオン交換カラム

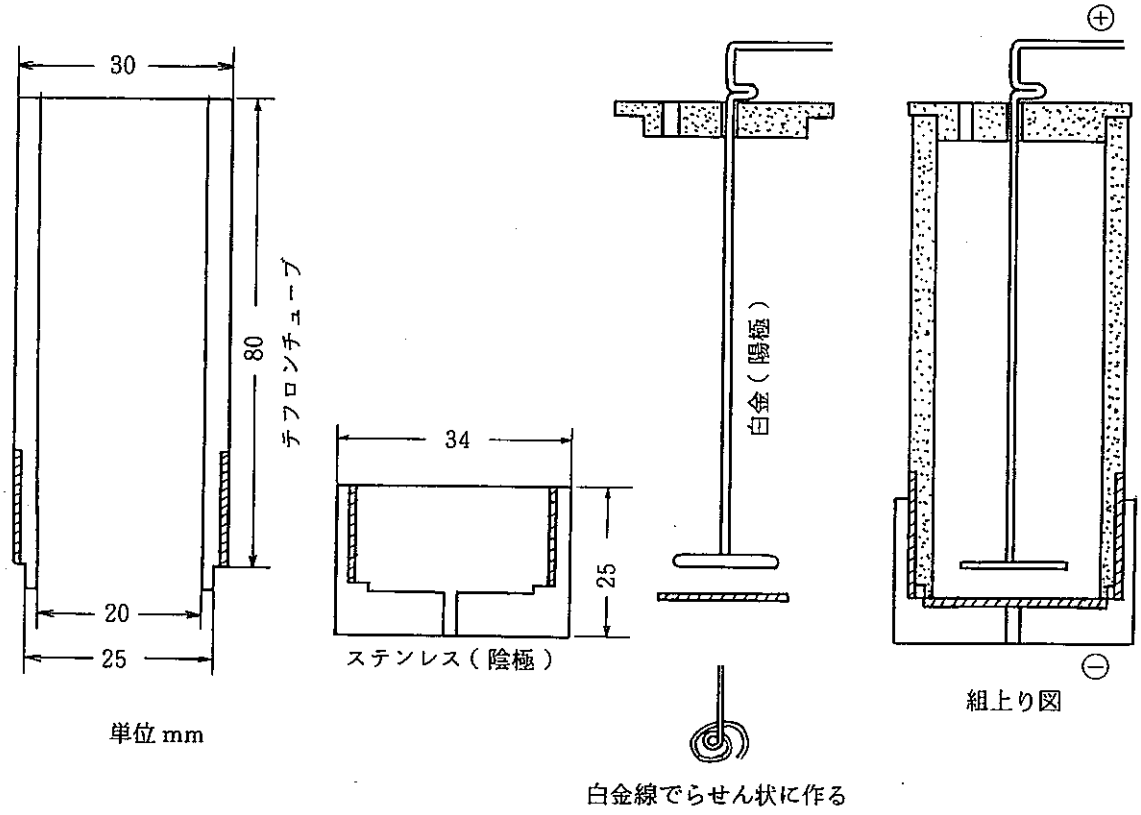


図2　電　着　セ　ル

尿中の^{239,240}Puの分析法（ＴＯＡ抽出法）

1. 要　旨

試料を硝酸，過酸化水素水で湿式酸化により完全に分解する。硝酸に溶解し，TOA－キシレン抽出－逆抽出により分離精製したのちステンレス板上に電着する。シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で定量する。

2. 適用範囲

本法は尿中のプルトニウムの分析に適用する。B.G0.008cpm，計数時間80,000秒，計数効率25%，分析回収率60%の場合B.Gの標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は0.05pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試　薬

1) ^{236}Pu標準溶液2 dpm／mℓ（正確に1 mℓ電着し当該検出器で測定し壊変率を求めておく）
2) 10% TOA（tri-n-octylamine）：TOAとキシレンを体積比 1：9の割合で混合する。
3) 硝酸　HNO_3：硝酸，硝酸（3+2）
4) 塩酸　HCℓ　：塩酸（7+3）
5) アンモニア水　NH_4OH：アンモニア水（1+1）
6) 過酸化水素水　H_2O_2（30%）
7) 過塩素酸　$HClO_4$（60%）
8) 硫酸　H_2SO_4　：硫酸（1+19）
9) オクチルアルコール　$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$
10) チモールブル指示薬：チモールブル100mgを100mℓのアルコールに溶解する。
11) 逆抽出液　フッ化水素酸－硝酸混合液（HF 0.01M HNO_3 0.4M）：フッ化水素酸（46%）0.4 mℓと硝酸30mℓを混合し水で1ℓとする。
12) フッ化水素酸　HF（46%）

器　具

1) 電着セル：図1
2) 電着板：厚さ1 mm，直径24.5mmのステンレス板（SUS316）
3) 電着装置
4) シリコン半導体検出器（有効面積450mm^2）

5) α線自動解析装置

6) 電熱器

4. 安　全

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

2) 蒸発乾固中は，不測の事態に備えフードの扉を所定の位置に調節する。

3) ビーカは傷のないものを使用する。ビーカを洗浄した時，傷の有無を確認し傷のあるものは廃棄する。使用済TOA－キシレンは硝酸性酸性溶液になっているので水で良く洗ったのち保管する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 試料500mℓを1ℓコニカルビーカにとり，^{236}Pu標準溶液を正確に0.5mℓ加える。硝酸200mℓ，オクチルアルコール1滴を加え，時計皿で蓋をして蒸発乾固する。	1) オクチルアルコールは発泡防止のため加える。蒸発乾固中は不測の事態に備えフードの扉を所定の位置に調節する。多数の試料を同時に処理する場合，操作上の誤りを防ぐため操作の都度，記録あるいはマーカを使用するなどし，その操作が終了した旨の確認を行う。
2) 放冷後硝酸30mℓを加え時計皿で蓋をして蒸発乾固する。	
3) 放冷後，硝酸20mℓ，過酸化水素水10mℓ加え，時計皿で蓋をして蒸発乾固する。	3) 過酸化水素水は急激に反応しないことま確認しながら徐々に加える。残渣が白くなるまでこの操作を繰り返す。
4) 放冷後，硝酸(3+2)30mℓ，過酸化水素水1mℓを加え加熱溶解する。	
5) 冷却後，メンブランフィルタ(3μm, 47mmØ)を用いてろ過する。ろ液は200mℓビーカに受ける。硝酸(3+2)で洗浄し，残渣は捨てる。	
6) 300mℓ分液ロートに10%TOA溶液を50mℓとり，これにろ液を加える。ビーカを硝酸(3+2)で洗い，洗液も加える。	6) 10%TOA溶液はあらかじめ予備平衡しておく。(10%TOA 100mℓを分液ロートにとり，硝酸(2+1)50mℓを加え2分間振とうする)
7) 2分間振とうののち，2相が別れるのを待ち水相	7) 操作6)で加えた予備平衡済のTOA

操　　作	備　　考
を別の分液ロートに移す。これに10%TOA 50mℓを加える。	
8) 2分間振とうののち，2相に分離後水相をすてる。有機相は操作6)で得た有機相に合わせる。	
9) 硝酸(3+2)100mℓを加え2分間振とうする。水相は捨てる。	
10) 塩酸(7+3)50mℓを加え2分間振とうする。水相は捨てる。	
11) 逆抽出液50mℓを加え2分間振とうする。水相を100mℓビーカにとり砂浴上で蒸発乾固する。	
12) 過塩素酸1 mℓを加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	12) 過塩素酸は可燃物と接触すると発火の危険があるので取扱いに注意すること。
13) 硫酸(1+19) 10mℓを加え加温溶解する。	
14) 冷却後チモールブル指示薬を1滴滴下する。	
15) チモールブルのピンク色が黄色に変色するまで撹拌しながらアンモニア水(1+1)を滴下する。	
16) よく撹拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸(1+19)を滴下する。硫酸(1+19)を過剰に3滴滴下する。	16) この操作でpHが約2になる。この溶液が電着液になる。
17) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカを水で洗い，洗液も加える。	17) 電着セルを図1に示す。
18) 白金電極の先が電着液につかるようにし，電着装置にセットする。DC 1Aで2時間以上通電する。	
19) 2滴のアンモニア水(1+1)を滴下しさらに1分間通電する。	
20) 装置からセルを外し，電着液を捨てる。セルの内側をよく水洗したのち，電着板を取り出す。	
21) 電着板を水で良く洗い乾燥後電熱器上で5分間焼付ける。	
22) 電着試料はシリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	22) 測定・解析はα線自動解析装置取扱いマニュアルに従う。

6. 計　算

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

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

$$R = \frac{\dfrac{S_2}{t_s} - \dfrac{B_2}{t_b}}{\dfrac{E}{100} \cdot K} \cdot 100$$

ここで

C　：　Pu－239, 240 放射能濃度　　(pCi／ℓ)

σC　：　Pu－239, 240 放射能濃度の誤差

K　：　スパイクした Pu－236 量　　(dpm)

σk　：　スパイクした Pu－236 量の誤差

t_s　：　試料測定時間(分)

t_b　：　B.G 測定時間(分)

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

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

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

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

R　：　回 収 率(%)

E　：　計数効率(%)

W　：　試 料 量(ℓ)

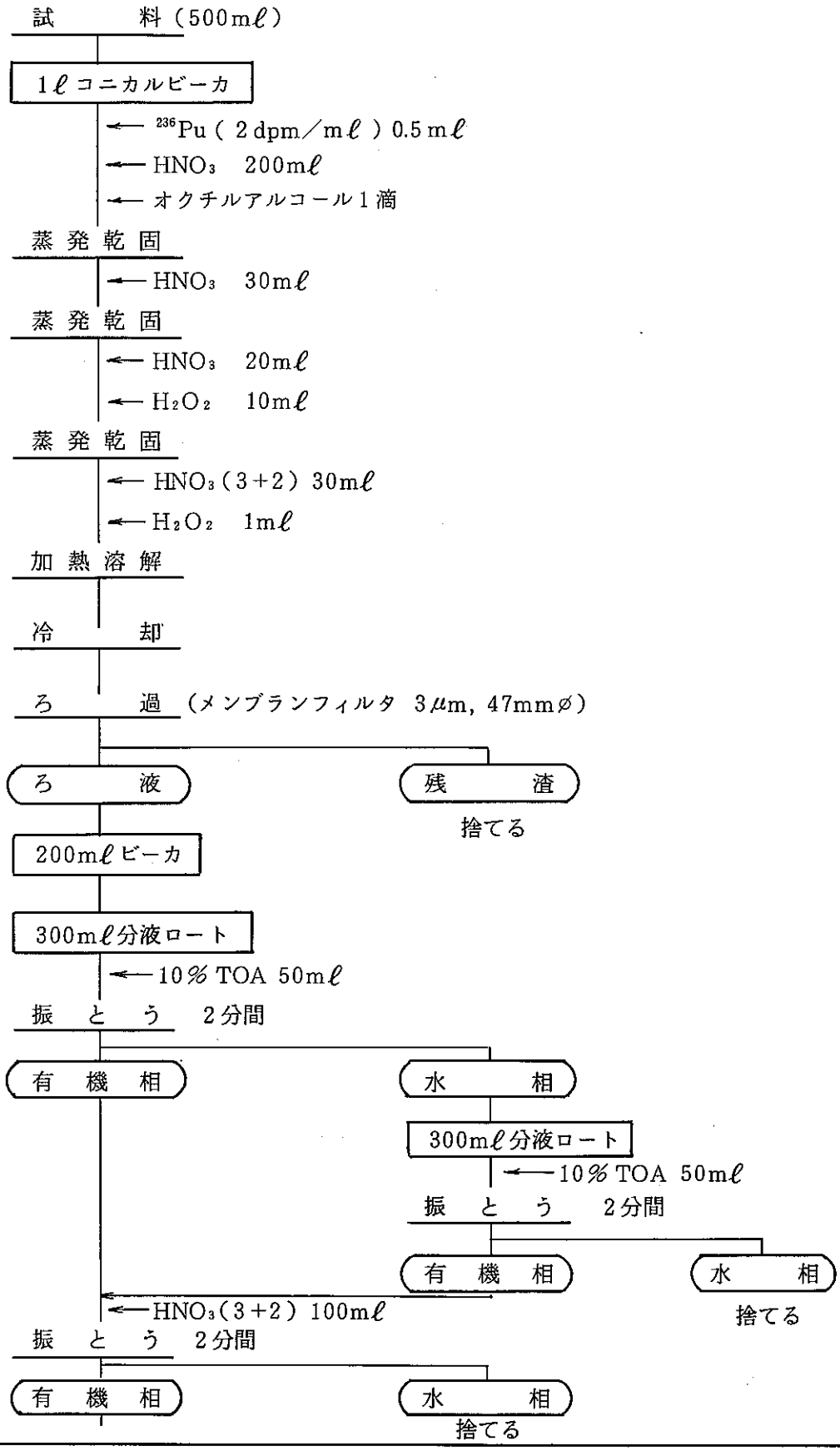
7. 文　献

1) 井上義和, 阪上正信：Journal of Radiation Research 11－2, 98～106 (1970)

2) Norton Y. Chu：Anal. Chem, 43(3), 449 (1971)

3) 長沢, 圷：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)

8. 工程図


試　料（500mℓ）
1ℓコニカルビーカ
← ^{236}Pu（2dpm／mℓ）0.5mℓ
← HNO_3　200mℓ
← オクチルアルコール1滴
蒸発乾固
← HNO_3　30mℓ
蒸発乾固
← HNO_3　20mℓ
← H_2O_2　10mℓ
蒸発乾固
← HNO_3（3+2）30mℓ
← H_2O_2　1mℓ
加熱溶解
冷　却
ろ　過（メンブランフィルタ 3μm, 47mmφ）
ろ　液
残　渣
捨てる
200mℓビーカ
300mℓ分液ロート
← 10% TOA 50mℓ
振とう　2分間
有機相
水　相
300mℓ分液ロート
← 10% TOA 50mℓ
振とう　2分間
有機相
水　相
捨てる
← HNO_3（3+2）100mℓ
振とう　2分間
有機相
水　相
捨てる

← HCℓ(7+3) 50mℓ

振　と　う　2分間

有　機　相　　水　相 捨てる

← 0.01 MHF−0.4 $MHNO_3$ 50mℓ

振　と　う　2分間

水　相　　有　機　相 捨てる

100mℓ ビーカ

蒸発乾固

← $HClO_4$ 1mℓ

蒸発乾固

← H_2SO_4 (1+19) 10mℓ

加温溶解

pH 調整

← チモールブル指示薬 1滴

← NH_4OH (1+1) (ピンク色→黄色)

← H_2SO_4 (1+19) (黄色→ピンク色)

電　着　DC1A, 2時間

← NH_4OH (1+1) 2滴

焼　付　電熱器

測　定

計　算

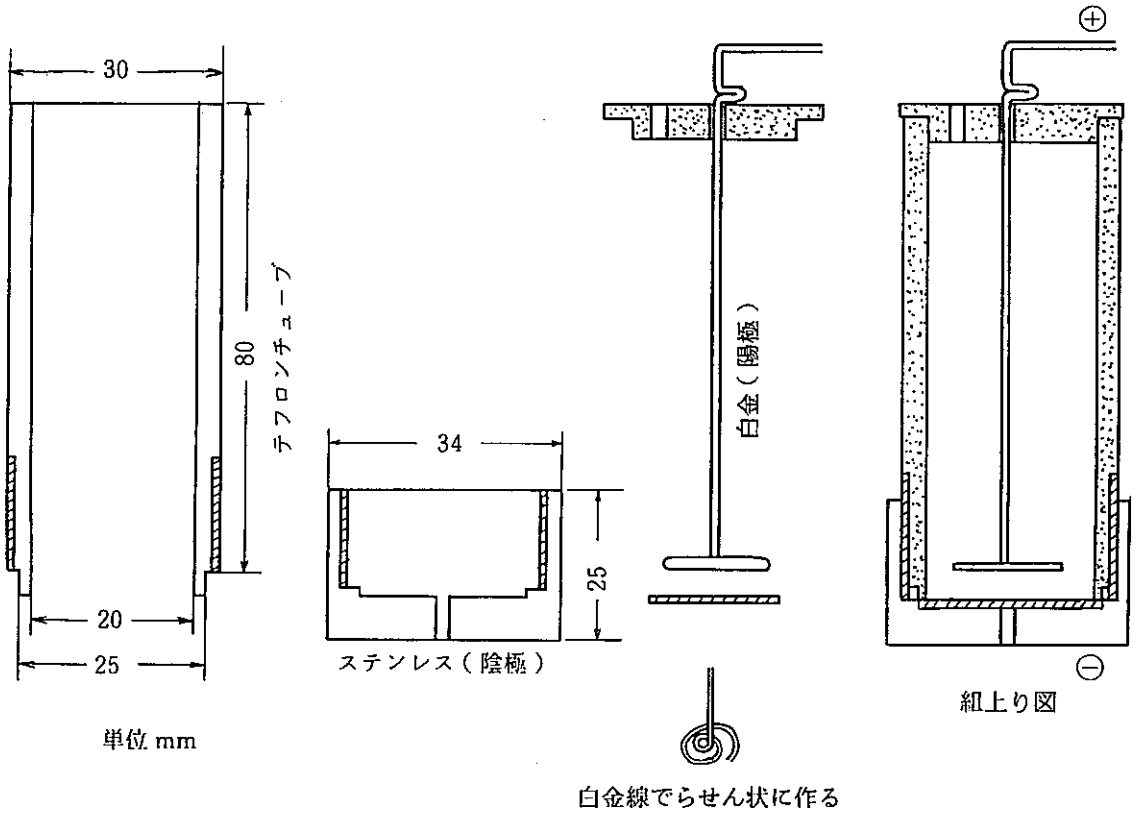

30
80
テフロンチューブ
20
25
単位 mm
34
25
ステンレス（陰極）
白金（陽極）
白金線でらせん状に作る
⊕
⊖
組上り図

図1 電 着 セ ル

糞中のウランの分析法

1. 要　旨

試料を電気炉で灰化し，硝酸，過酸化水素水で完全分解したのち，塩酸で溶解する。陰イオン交換分離を行い，ステンレス板上に電着しシリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置でUのα線を測定する。

2. 適用範囲

本法は糞中のウランの分析に適用する。B.G 0.008 cpm，計数時間80,000秒，計数効率25%，分析回収率60%の場合，B.Gの標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は0.05 pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試　薬

1) ^{232}U標準溶液：2 dpm／mℓ（正確に1 mℓを電着し当該検出器で測定し壊変率を求めておく）
2) 硝酸　HNO_3：硝酸，硝酸（3+2）
3) 塩酸　HCℓ　：塩酸（7+3）
4) 硫酸　H_2SO_4　：硫酸（1+19）
5) 過酸化水素水　H_2O_2（30%）
6) 過塩素酸　$HClO_4$（60%）
7) フッ化水素酸　HF（46%）
8) アンモニア水　NH_4OH：アンモニア水（1+1）
9) チモールブル指示薬：チモールブル100 mgをアルコール100 mℓに溶解する。
10) 溶離液0.1 N塩酸：塩酸8.8 mℓを水で1 ℓにする。
11) 陰イオン交換樹脂：Dowex 1×8（100～200 mesh）を次のようにコンディショニング（conditioning）する。
    ① 樹脂500 mℓを3 ℓビーカに入れ，2 ℓの水を加えよく撹拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。
    ② 水酸化ナトリウム溶液（120g NaOH／ℓ）を1 ℓ加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。
    ③ 1 ℓの水を加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。
    ④ 塩酸（1+1）2 ℓを加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

⑤ ①の要領で樹脂を水洗する。

⑥ 水に浸したまま保存する。

⑦ 使用直前に樹脂5 mℓを図1のカラムに詰め，水10CV，塩酸（7+3）10CVを流す。

12) 水酸化ナトリウム溶液　NaOH：水酸化ナトリウム溶液（120g／ℓ）

器　具

1) イオン交換用カラム：図1

2) 電着セル：図2

3) 電着板：厚さ1 mm，直径24.5mmのステンレス板（SUS316）

4) 電着装置

5) シリコン半導体検出器（有効面積450mm^2）

6) α線自動解析装置

7) 電熱器

4. 安　全

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

2) 蒸発乾固中は不測の事態に備え，フードの扉を所定の位置に調節する。

3) ビーカは傷のないものを使用する。ビーカを洗浄した時傷の有無を確認し傷のあるものは廃棄する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 試料を蒸発皿に移し，電気炉に入れ，200℃で1時間，450℃で2時間，600℃で2時間，700℃で2時間灰化する。 2) 放冷後，1ℓコニカルビーカに移す。^{232}U標準溶液を0.5 mℓ加える。 3) 硝酸50mℓを加え時計皿で蓋をして蒸発乾固する。 4) 放冷後，硝酸20mℓ，過酸化水素水10mℓを加え時計皿で蓋をして蒸発乾固する。 5) 放冷後，硝酸（3+2）100 mℓを加え加熱溶解する。 6) 放冷後，メンブランフィルタ（3 μm，47mmφ）	4) 過酸化水素水は急激に反応しないことを確認しながら徐々に加える。残渣が白くなるまでこの操作を繰返す。

操　　作	備　　考
でろ過し，200mℓビーカに受ける。	
7) 不溶性残渣を白金皿に移し，硝酸10mℓ，フッ化水素酸5 mℓを加え蒸発乾固する。	7) フッ化水素酸は腐食性が強く，皮膚，粘膜を侵すので取扱いはフード内でゴム手袋を着用する。
8) 硝酸(3+2)を10mℓ加え加熱溶解し，操作6)のビーカに合わせる。	
9) 蒸発乾固後，塩酸(7+3)100mℓを加え加熱溶解する。	
10) 放冷後，メンブランフィルタ(3μm, 47mmØ)でろ過し200mℓビーカに受ける。	
11) この溶液をあらかじめ調製してあるイオン交換カラムに流速1 mℓ/min以下で通す。	
12) 塩酸(7+3)を10mℓずつ8回通しカラムを洗浄する。	
13) 溶離液40mℓを流し，ウランを溶離し，50mℓビーカに受け蒸発乾固する。	
14) 過塩素酸1 mℓを加え，白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	14) 過塩素酸は可燃物と接触すると発火の危険があるので取扱いに注意すること。
15) 硫酸(1+19)10mℓを加え加熱溶解する。	
16) 冷却後チモールブル指示薬を1滴滴下する。	
17) チモールブルのピンク色が黄色に変色するまで撹拌しながらアンモニア水(1+1)を滴下する。	
18) よく撹拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸(1+19)を滴下する。硫酸(1+19)を過剰に3滴滴下する。	18) この操作でpHが約2になる。この溶液が電着液になる。
19) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカを水で洗い，洗液も加える。	19) 電着セルを図2に示す。
20) 白金電極の先が電着液につかるようにし，電着装置にセットする。DC1Aで2時間以上通電する。	
21) 2滴のアンモニア水を滴下し，さらに1分間通電する。	
22) 装置からセルを外し，電着液を捨てる。セルの内側をよく水洗したのち，電着板を取り出す。	
23) 電着板を水でよく洗い乾燥後，電熱器で5分間焼付ける。	

操　　作	備　　考
24) 電着試料はシリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	24) 測定・解析はα線自動解析装置取扱いマニュアルに従う。

6. 計　算

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

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

$$R = \frac{\frac{S_2}{t_s} - \frac{B_2}{t_b}}{\frac{E}{100} \cdot K} \cdot 100$$

ここで

C　：　$^{234+238}$U 放射能濃度　　(pCi／Sample)

σC　：　$^{234+238}$U 放射能濃度の誤差

K　：　スパイクしたU−232量　　(dpm)

σk　：　スパイクしたU−232量の誤差

t_s　：　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U−234チャンネル計数値プラスU−238計数値(counts)

S_2　：　試料測定におけるU−232チャンネル計数値(counts)

B_1　：　B.G測定におけるU−234チャンネル計数値プラスU−238計数値(counts)

B_2　：　B.G測定におけるU−232チャンネル計数値(counts)

R　：　回収率(%)

E　：　計数効率(%)

7. 文　献

1) 尾方　昇：海水中のウランの採取　(1)日本原子力学会誌　10(12) 672−678 (1968)

2) S. B. Savvin：Analytical Use of Arsenazo Ⅲ

(I) Talanta 8 673 − 685 (1961)

(Ⅱ) ibid 11 1−6 (1964)

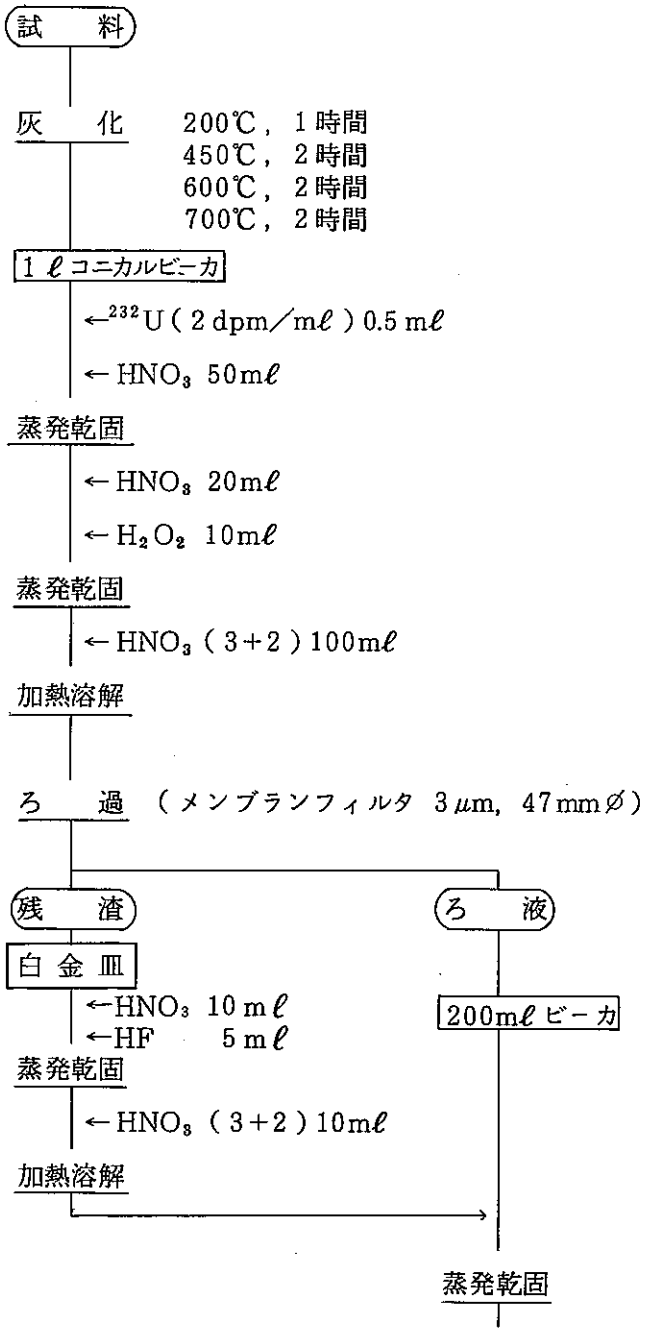
(Ⅲ) ibid 11 7−19 (1964)

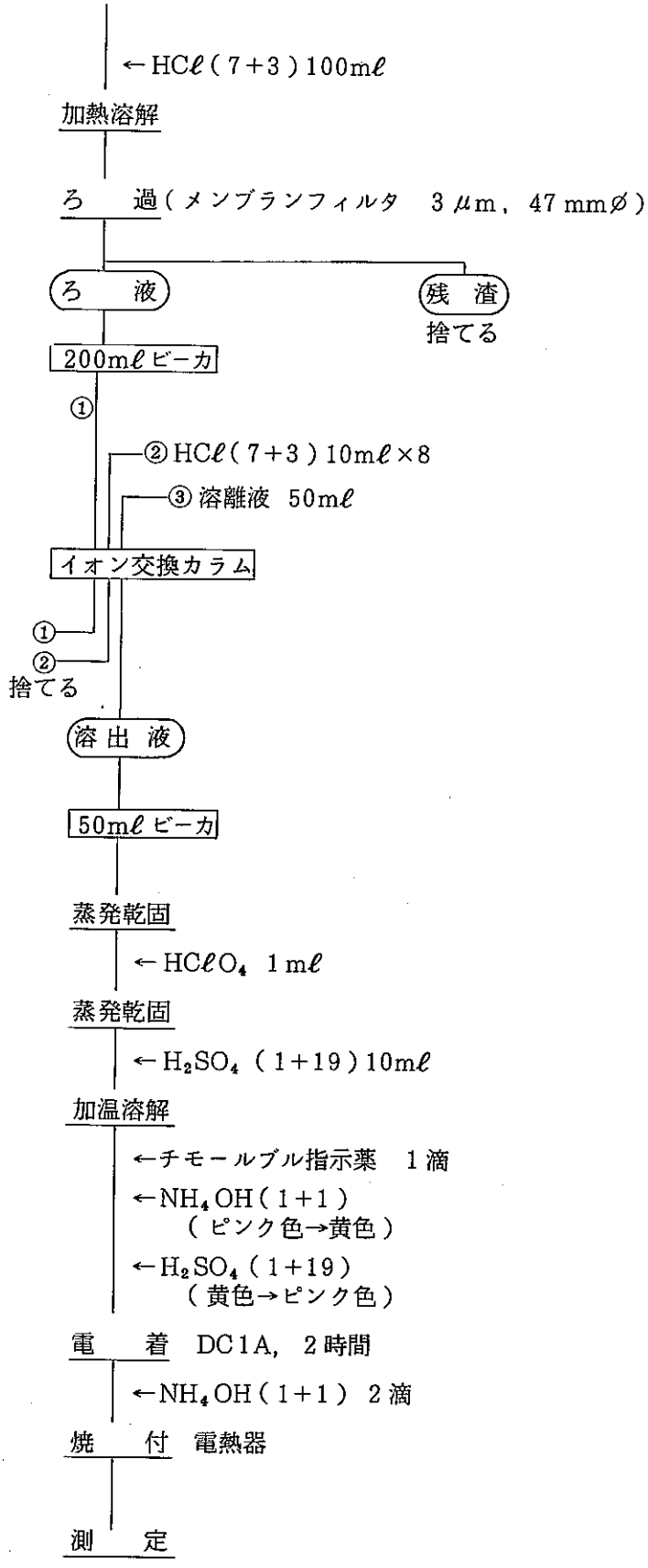
3) 阪上正信, 市川倫夫：微量ウランのケイ光定量, 分析化学10, 645−651 (1961)

4) 赤石 準, 矢部 明：固体蛍光法によるウランの定量法 JAERI−memo 3622 (1969)

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

8. 工程図




←HCℓ(7+3)100mℓ
加熱溶解
ろ　過(メンブランフィルタ　3μm, 47mmφ)
ろ　液
残　渣
捨てる
200mℓビーカ
①
②HCℓ(7+3)10mℓ×8
③溶離液　50mℓ
イオン交換カラム
①
②
捨てる
溶出液
50mℓビーカ
蒸発乾固
←HCℓO4　1mℓ
蒸発乾固
←H2SO4 (1+19)10mℓ
加温溶解
←チモールブル指示薬　1滴
←NH4OH(1+1)
(ピンク色→黄色)
←H2SO4(1+19)
(黄色→ピンク色)
電　着　DC1A, 2時間
←NH4OH(1+1) 2滴
焼　付　電熱器
測　定

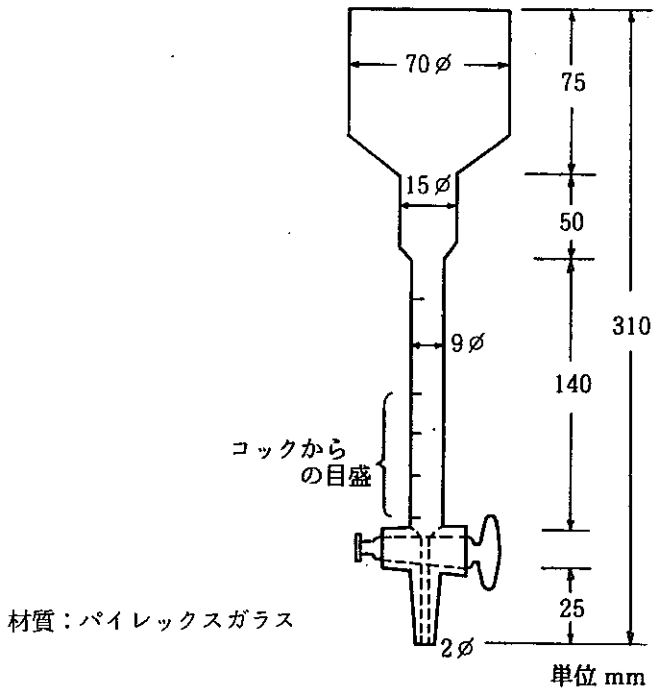


図1　イオン交換カラム

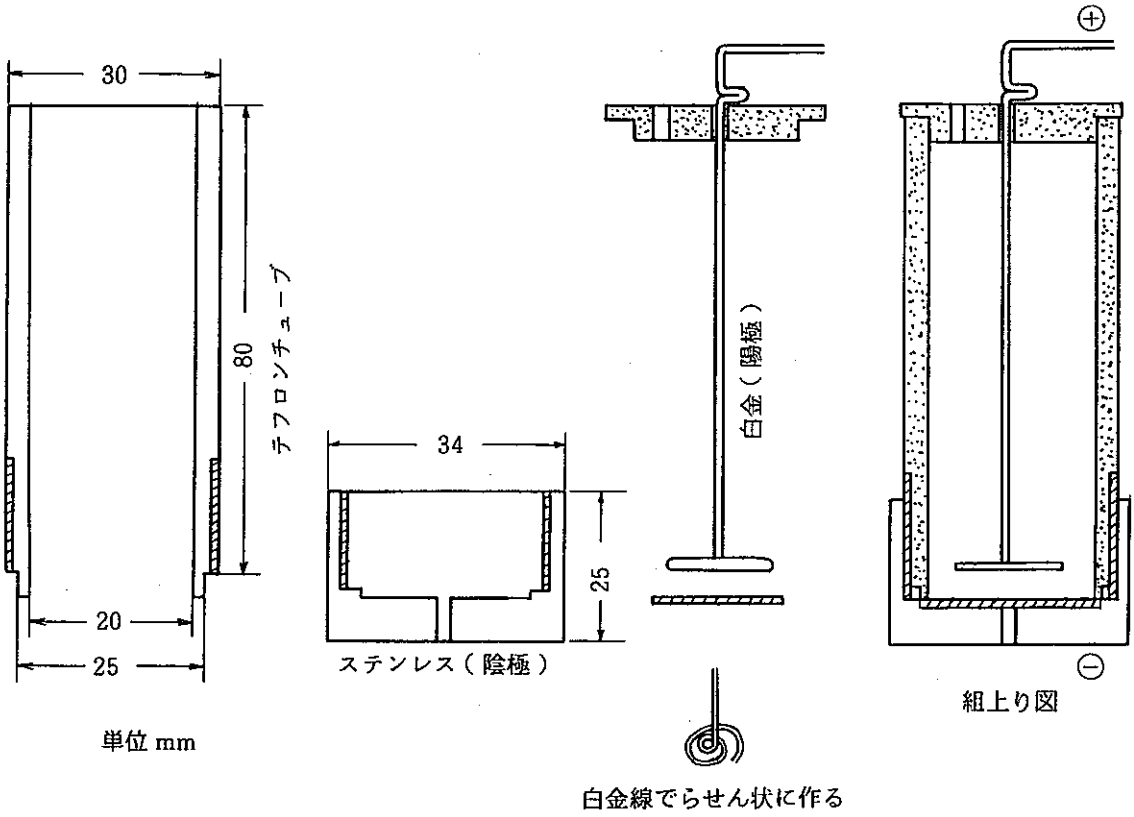


図2　電　着　セ　ル

糞中の^{239,240}Puの分析法（イオン交換法）

1. 要　旨

試料を電気炉で灰化し，硝酸，過酸化水素水で完全分解したのち，硝酸で溶解する。陰イオン交換分離を行ったのち，ステンレス板上に電着しシリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置でPuのα線を測定する。

2. 適用範囲

本法は糞中のプルトニウムの分析に適用する。B.G 0.008cpm，計数時間80,000秒，計数効率25%，分析回収率60%の場合，B.Gの標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は0.05pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試　薬

1) ^{236}Pu標準溶液：2 dpm／mℓ（正確に1 mℓ電着し，当該検出器で測定し壊変率を求めておく）
2) 硝酸　HNO_3　硝酸，硝酸（3+2）
3) 塩酸　HCℓ　：塩酸（7+3）
4) 硫酸　H_2SO_4　：硫酸（1+19）
5) 過塩素酸　$HClO_4$（60%）
6) アンモニア水　NH_4OH：アンモニア水（1+1）
7) 過酸化水素水　H_2O_2（30%）
8) チモールブル指示薬：チモールブル100 mgをアルコール100 mℓに溶解する。
9) 溶離液：ヨウ化水素酸－塩酸混合溶液（HI：0.1M，HCℓ：8M）：ヨウ化水素酸（57%）13.6 mℓと塩酸708 mℓを混合し水で正確に1ℓとする。
10) 陰イオン交換樹脂：Dowex 1×8（100～200mesh）を次のようにコンディショニング（conditioning）する。
    ① 樹脂500 mℓを3ℓのビーカに入れ，2ℓの水を加えよく撹拌する。静置し樹脂が沈降したら上澄みをデカンテーションにより取り除く。この操作を3回繰り返す。
    ② 水酸化ナトリウム溶液（120gNaOH／ℓ）を1ℓ加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。
    ③ 1ℓの水を加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

④ 塩酸(1+1)2ℓを加えよく撹拌する。上澄みをデカンテーションにより取り除く。

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10CV，硝酸(3+2)10 CVを流す。

11) 水酸化ナトリウム溶液　NaOH：水酸化ナトリウム溶液(120g/ℓ)

器　具

1) イオン交換用カラム：図1

2) 電着セル：図2

3) 電着板：厚さ1 mm, 直径24.5 mmのステンレス(SUS316)

4) 電着装置

5) シリコン半導体検出器(有効面積450mm^2)

6) α線自動解析装置

7) 電熱器

4. 安　全

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

2) 蒸発乾固中は不測の事態に備えフードの扉を所定の位置に調節する。

3) ビーカは傷のないものを使用する。ビーカを洗浄した時傷の有無を確認し，傷のあるものは廃棄する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 試料を蒸発皿に移し，電気炉に入れ，200℃で1時間，450℃で2時間，600℃で2時間，700℃で2時間灰化する。 2) 放冷後，1ℓコニカルビーカに移す。 3) ^{236}Pu標準溶液0.5mℓ，硝酸50mℓを加え時計皿で蓋をして蒸発乾固する。 4) 放冷後，硝酸20mℓ，過酸化水素水10mℓを加え時計皿で蓋をして蒸発乾固する。 5) 放冷後，硝酸(3+2)100mℓを加え時計皿で蓋をして加熱溶解する。	4) 過酸化水素水は急激に反応しないことを確認しながら徐々に加える。残渣が白くなるまでこの操作を繰返す。

操　　作	備　　考
6) 放冷後，メンブランフィルタ（3 μm, 47 mmØ）を用いてろ過する。ろ液は200 mℓ ビーカに受ける。	
7) 不溶性残渣を白金皿に移し，硝酸10 mℓ，フッ化水素酸5 mℓ を加え蒸発乾固する。	7) フッ化水素酸は腐食性が強く皮ふ，粘膜を侵すのでゴム手袋を着用しフード内で取扱うこと。
8) 硝酸（3＋2）10 mℓで加熱溶解し，操作6)のビーカに合わせる。	
9) 蒸発乾固後，硝酸（3＋2）100 mℓ を加え加熱溶解する。	
10) 冷却後，メンブランフィルタ（3 μm, 47 mmØ）を用いて吸引ろ過する。ろ液は200 mℓ ビーカに受ける。	
11) この溶液をあらかじめ調製してあるイオン交換カラムに流速1 mℓ／min 以下で流す。	
12) 硝酸（3＋2）を10 mℓずつ10回，塩酸（7＋3）を10 mℓずつ10回カラムを通し洗浄する。	
13) 溶離液40 mℓを流しプルトニウムを溶離し，溶出液は50 mℓビーカに受け蒸発乾固する。	
14) 過塩素酸1 mℓを加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	14) 過塩素酸は可燃物と接触すると発火の危険があるので取扱いに注意すること。
15) 硫酸（1＋19）10 mℓ を加え加熱溶解する。	
16) 冷却後チモールブル指示薬を1滴滴下する。	
17) チモールブルのピンク色が黄色に変色するまでよく撹拌しながらアンモニア（1＋1）水を滴下する。	
18) よく撹拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸（1＋19）を滴下する。硫酸（1＋19）を過剰に3滴滴下する。	18) この操作でpHが約2になる。この溶液が電着液になる。
19) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカは水で洗い洗液も加える。	
20) 白金電極の先が電着液につかるようにし，電着装置にセットする。DC 1A で2時間以上通電する。	
21) 2滴のアンモニア水（1＋1）を滴下し，さらに1分間通電する。	
22) 装置からセルを外し，電着液を捨てる。セルの内側をよく水洗したのち，電着板を取り出す。	

操　　作	備　　考
23) 電着板を水でよく洗い乾燥後，電熱器上で5分間焼付ける。 24) 電着試料はシリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	24) 測定解析は，α線自動解析装置取扱いマニュアルに従う。

6. 計　算

$$C = \frac{\dfrac{S_1}{t_s} - \dfrac{B_1}{t_b}}{\dfrac{S_2}{t_s} - \dfrac{B_2}{t_b}} \cdot K \cdot \frac{1}{2.22}$$

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

$$R = \frac{\dfrac{S_2}{t_s} - \dfrac{B_2}{t_b}}{\dfrac{E}{100} \cdot K} \cdot 100$$

ここで

C　：　Pu−239,240 放射能濃度　　(pCi／Sample)

σC：　Pu−239,240 放射能濃度の誤差

K　：　スパイクしたPu−236 量　　(dpm)

σk　：　スパイクしたPu−236 量の誤差

t_s　：　試料測定時間(分)

t_b　：　B.G測定時間(分)

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

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

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

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

R　：　回 収 率(%)

E　：　計数効率(%)

7. 文　献

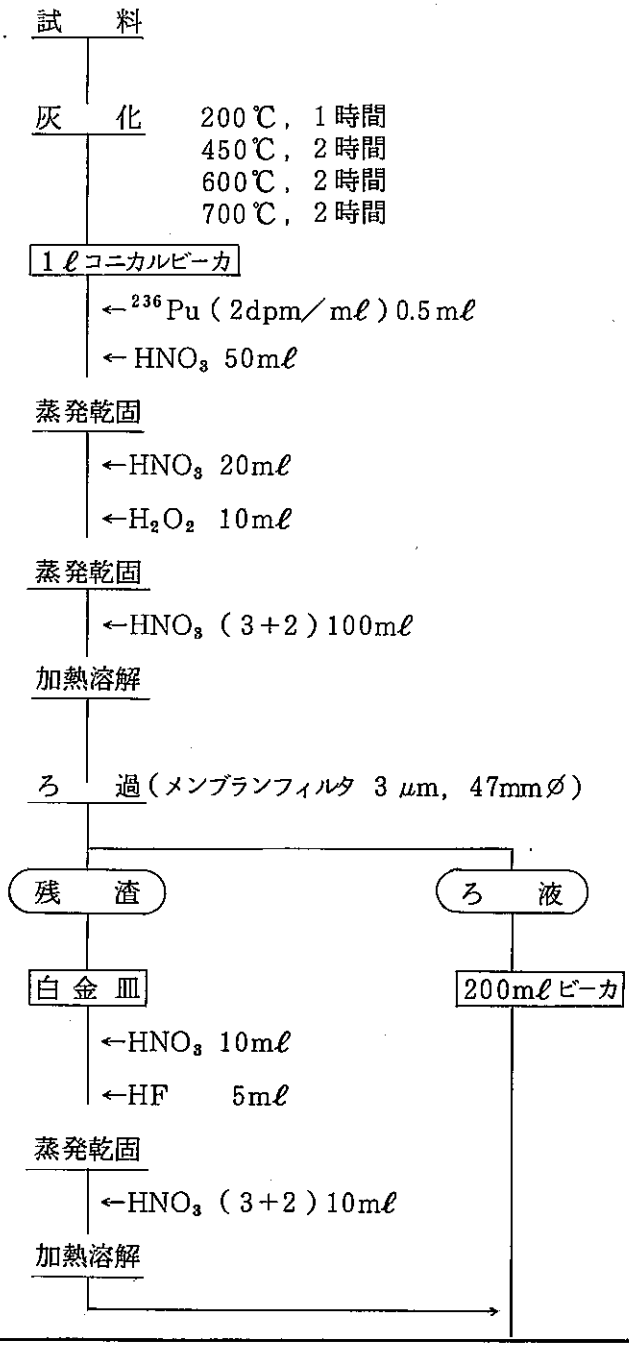
1) 井上義和, 阪上正信：Journal of Radiation Research 11−2, 98〜106 (1970)

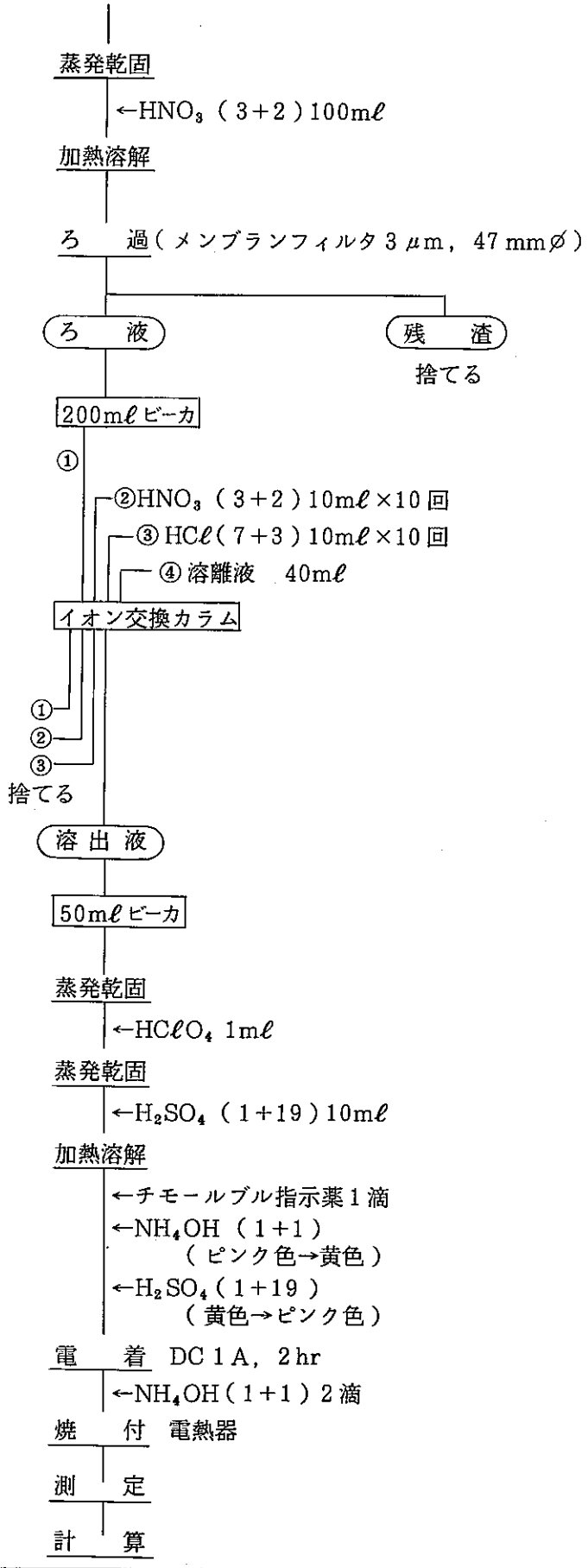
2) Norton Y. Chu : Anal. Chem, 43(3), 449 (1971)

3) 長沢, 坪：原燃公社東海事業所資料, №9 極微量プルトニウムの分析法の研究
(昭和42年6月5日)

4) 阪上正信, 今井利夫：第15回日本放射線影響学会(1972, 1A−21)

8. 工程図




蒸発乾固
←HNO_3 (3+2) 100mℓ
加熱溶解
ろ　過(メンブランフィルタ 3 μm, 47 mmφ)
ろ　液
残　渣
捨てる
200mℓビーカ
①
②HNO_3 (3+2) 10mℓ×10回
③HCℓ(7+3) 10mℓ×10回
④溶離液　40mℓ
イオン交換カラム
①
②
③
捨てる
溶出液
50mℓビーカ
蒸発乾固
←$HClO_4$ 1mℓ
蒸発乾固
←H_2SO_4 (1+19) 10mℓ
加熱溶解
←チモールブル指示薬1滴
←NH_4OH (1+1)
(ピンク色→黄色)
←H_2SO_4 (1+19)
(黄色→ピンク色)
電　着　DC 1A, 2hr
←NH_4OH (1+1) 2滴
焼　付　電熱器
測　定
計　算

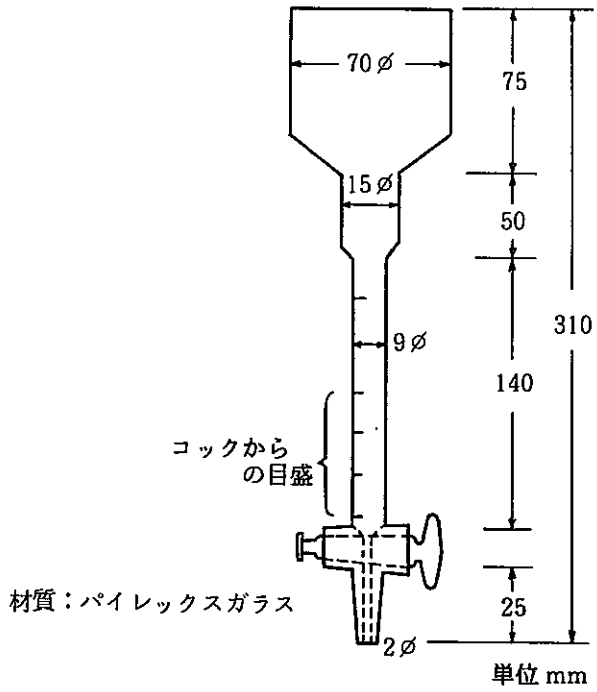


図1　イオン交換カラム

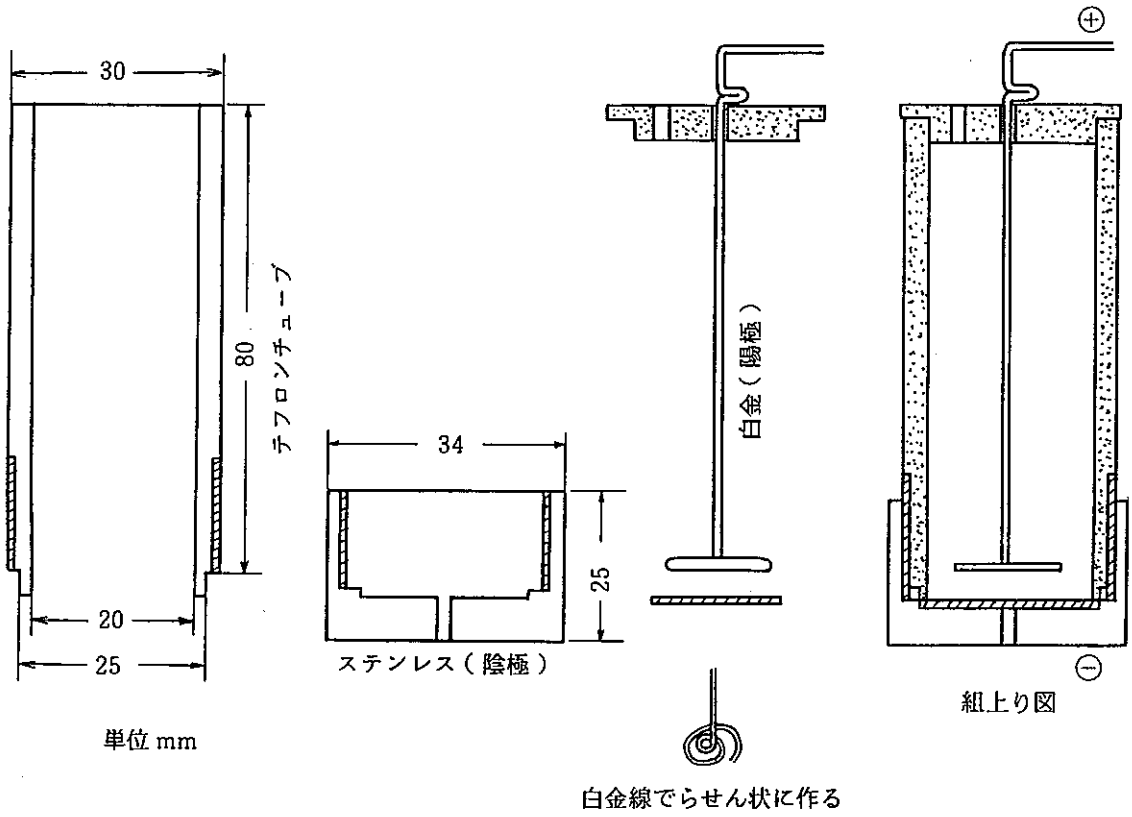


図2　電　着　セ　ル

糞中の^{239,240}Puの分析法（ＴＯＡ抽出法）

1. 要　旨

試料を電気炉で灰化し，硝酸，過酸化水素水，フッ化水素水で完全分解したのち，硝酸で溶解する。TOA－キシレン抽出－逆抽出により分離精製したのちステンレス板上に電着する。シリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で定量する。

2. 適用範囲

本法は糞中のプルトニウムの分析に適用する。B.G 0.008cpm，計数時間80,000秒，計数効率25%，分析回収率60%の場合B.Gの標準偏差の3倍を検出限界とすると検出限界値は0.05pCi／試料である。

3. 試薬および器具

試　薬

1) ^{236}Pu標準溶液：2dpm／mℓ（正確に1mℓ電着し当該検出器で測定し壊変率を求めておく）
2) 10% TOA（tri-n-octylamine）：TOAとキシレンを体積比1：9の割合で混合する。
3) 硝酸　HNO_3：硝酸，硝酸（3+2）
4) 塩酸　HCℓ　：塩酸（7+3）
5) アンモニア水　NH_4OH：アンモニア水（1+1）
6) 過酸化水素水　H_2O_2（30%）
7) 過塩素酸　$HClO_4$（60%）
8) 硫酸　H_2SO_4　：硫酸（1+19）
9) フッ化水素酸　HF（46%）
10) チモールブル指示薬：チモールブル100mgを100mℓのアルコールに溶解する。
11) 逆抽出液　フッ化水素酸－硝酸混合溶液（HF 0.01M－HNO_3 0.4M）：フッ化水素酸（46%）0.4mℓと硝酸30mℓを混合し水で1ℓとする。

器　具

1) 電着セル：図1
2) 電着板　厚さ1mm，直径24.5mmのステンレス板（SUS316）
3) 電着装置
4) シリコン半導体検出器（有効面積450mm^2）

5) α線自動解析装置

6) 電熱器

4. 安　全

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

2) 蒸発乾固中は，不測の事態に備え，フードの扉を所定の位置に調節する。

3) ビーカは傷のないものを使用する。ビーカを洗浄した時，傷の有無を確認し，傷のあるものは廃棄する。

4) 使用済TOA−キシレンは，フッ化水素酸−硝酸の酸化性酸性溶液になっているので水で良く洗ったのち保管する。

5. 分析操作

操　　作	備　　考
1) 試料を蒸発皿に移し，電気炉に入れ200℃で1時間，450℃で2時間，600℃で2時間，700℃で2時間灰化する。	
2) 放冷後，1ℓコニカルビーカに移す。	
3) ^{236}Pu標準溶液0.5mℓ，硝酸50mℓを加え時計皿で蓋をして蒸発乾固する。	
4) 放冷後，硝酸20mℓ，過酸化水素水10mℓを加え時計皿で蓋をして蒸発乾固する。	4) 過酸化水素水は急激に反応しないことを確認しながら徐々に加える。残渣が白くなるまでこの操作を繰返す。
5) 放冷後，硝酸(3+2)100mℓを加え加熱溶解する。	
6) 放冷後，メンブランフィルタ(3μm, 47mmØ)でろ過し200mℓビーカに受ける。	
7) 不溶性残渣を白金皿に移し，硝酸10mℓ，フッ化水素酸5mℓを加え蒸発乾固する。	7) フッ化水素酸は，腐食性が強く皮ふ，粘膜を侵すのでゴム手袋を着用し，フード内で取扱うこと。
8) 硝酸(3+2)10mℓを加え加熱溶解し，操作6)のビーカに合わせる。	
9) 蒸発乾固後，硝酸(3+2)30mℓ，過酸化水素水1mℓを加え加熱溶解する。	
10) 放冷後，メンブランフィルタ(3μm, 47mmØ)	

操　　作	備　　考
を用いてろ過し，200mℓ ビーカに受ける。残渣は捨てる。	
11) 300mℓ 分液ロートに10% TOA 溶液を50mℓ とり，これにろ液を加える。ビーカを硝酸(3+2)で洗い，洗液も加える。	11) 10%TOA 溶液はあらかじめ予備平衡しておく。(10%TOA 100mℓを分液ロートにとり，硝酸(2+1)50mℓを加え2分間振とうする。)
12) 2分間振とうののち，2相が分離するのを待ち水相を別の分液ロートに移す。これに10% TOA50mℓを加える。	
13) 2分間振とうののち，2相に分離後水相をすてる。有機相は操作12)で得た有機相に合わせる。	
14) 硝酸(3+2)100mℓ を加え2分間振とうする。	
15) 塩酸(7+3)50mℓを加え2分間振とうする。水相は捨てる。	
16) 逆抽出液50mℓを加え2分間振とうする。水相を100mℓ ビーカにとり砂浴上で蒸発乾固する。	
17) 過塩素酸1 mℓを加え白煙が生じなくなるまで蒸発乾固する。	17) 過塩素酸は可燃物と接触すると発火の危険があるので取扱いに注意すること。
18) 硫酸(1+19) 10mℓを加え加熱溶解する。	
19) 冷却後チモールブル指示薬を1滴滴下する。	
20) チモールブルのピンク色が黄色に変色するまで撹拌しながらアンモニア水(1+1)を滴下する。	
21) よく撹拌しながら溶液がピンク色に変色するまで硫酸(1+19)を滴下する。硫酸(1+19)を過剰に3滴滴下する。	21) この操作でpHが約2になる。この溶液が電着液になる。
22) 電着板をセットした電着用セルに電着液を移す。ビーカを水で洗い，洗液も加える。	22) 電着セルを図1に示す。
23) 白金電極の先が電着液につかるようにし，電着装置にセットする。DC 1Aで2時間以上通電する。	
24) 2滴のアンモニア水(1+1)を滴下しさらに1分間通電する。	
25) 装置からセルを外し，電解液を捨てる。セルの内側をよく水洗したのち，電着板を取り出す。	
26) 電着板を水でよく洗い乾燥後電熱器上で5分間焼付ける。	

操　　作	備　　考
27) 電着試料はシリコン半導体検出器を接続したα線自動解析装置で測定する。	27) 測定・解析はα線自動解析装置取扱いマニュアルに従う。

6. 計　算

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

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

$$R = \frac{\frac{S_2}{t_s} - \frac{B_2}{t_b}}{\frac{E}{100} \cdot K} \cdot 100$$

ここで

C　：　Pu-239, 240 放射能濃度　　(pCi／Sample)

σC　：　Pu-239, 240 放射能濃度の誤差

K　：　スパイクした Pu-236 量　　(dpm)

σk　：　スパイクした Pu-236 量の誤差

t_s　：　試料測定時間(分)

t_b　：　B.G 測定時間(分)

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

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

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

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

R　：　回 収 率(%)

E　：　計数効率(%)

7. 文　献

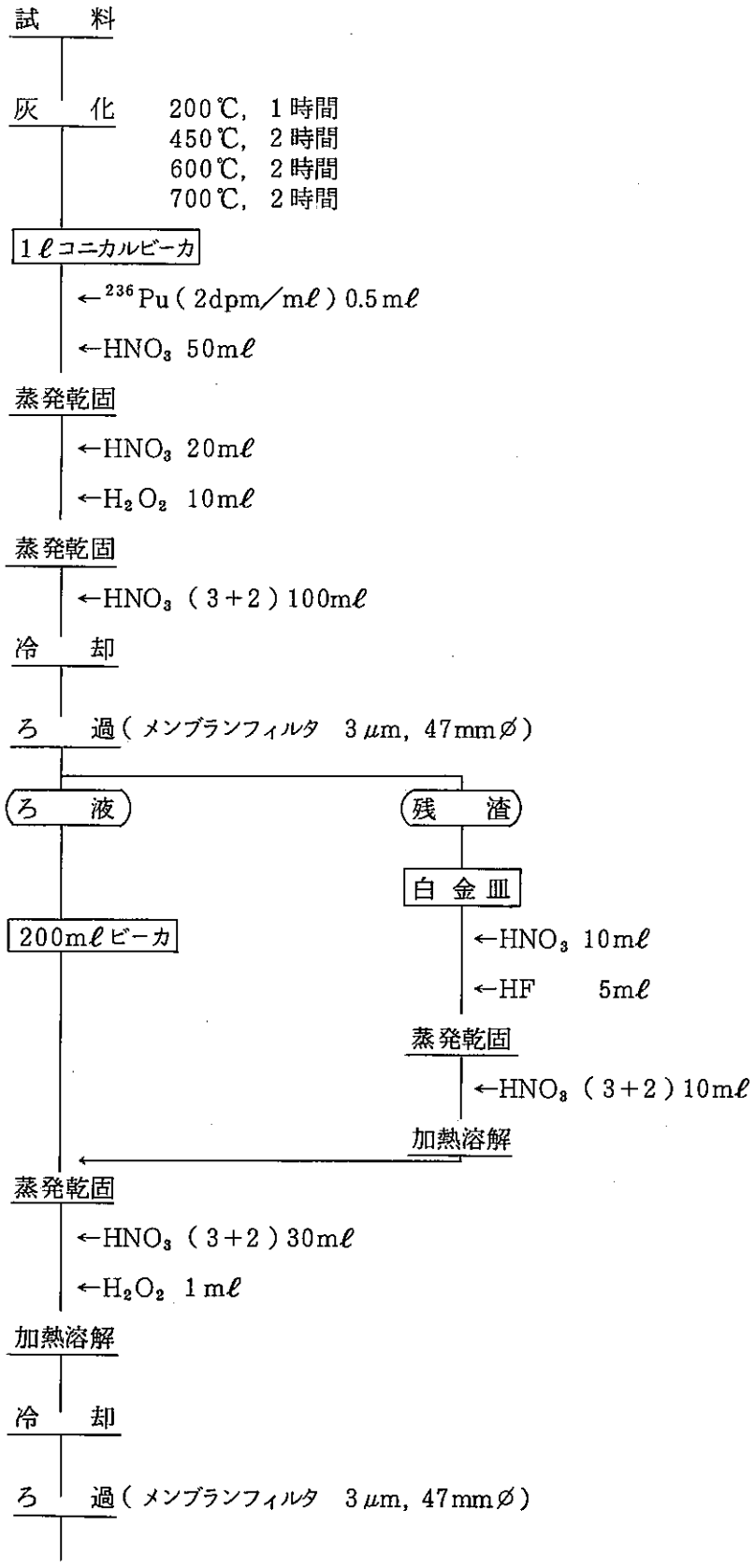
1) 井上義和, 阪上正信：Journal of Radiation Research 11-2, 98～106 (1970)

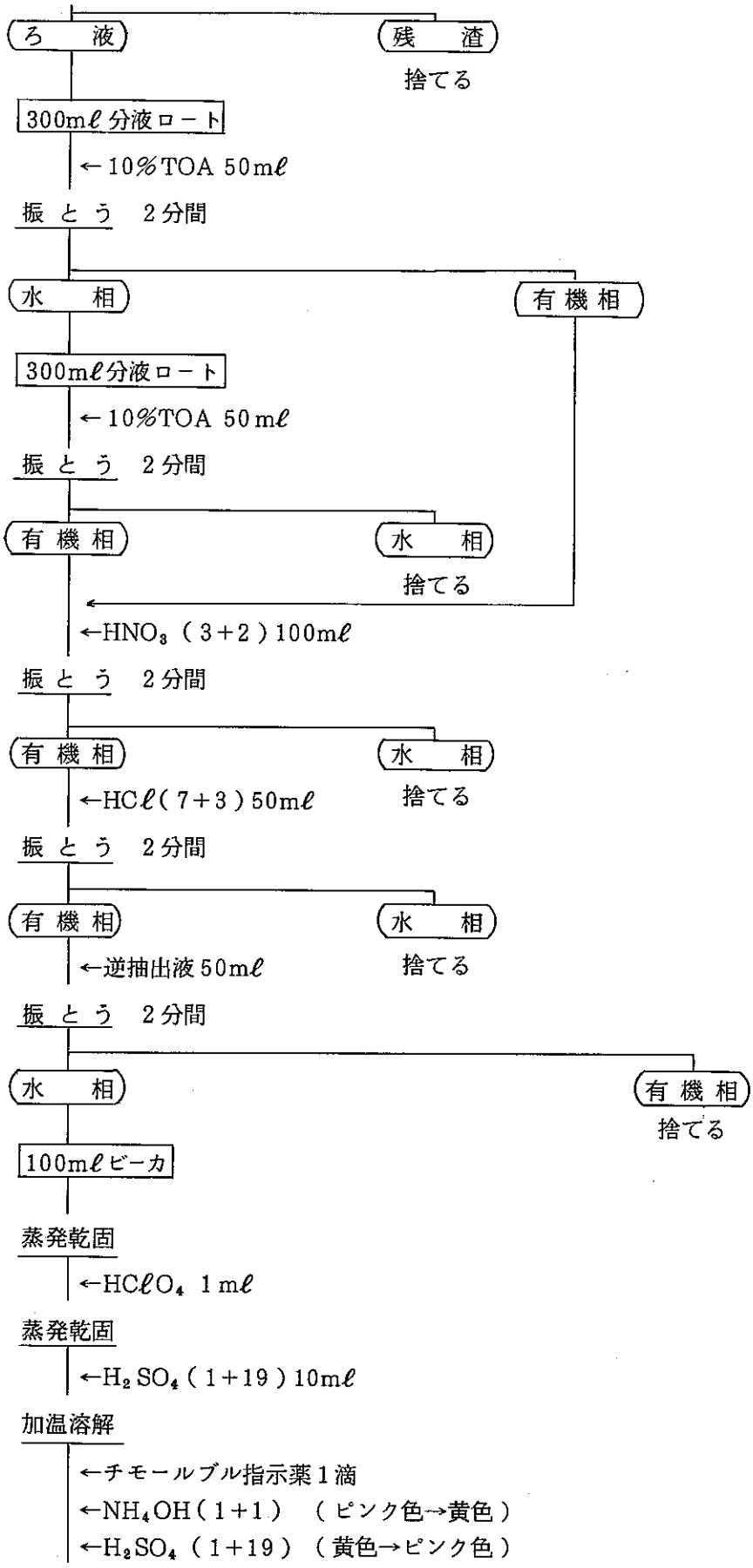
2) Norton Y. Chu : Anal. Chem. 43(3), 449 (1971)

3) 長沢, 圷：原燃公社東海事業所資料, No.9　極微量プルトニウムの分析法の研究 (昭和42年6月5日)

4) 阪上正信, 今井利夫：第15回日本放射線影響学会 (1972 1A-21)

8. 工程図


試　料
灰　化
200℃, 1時間
450℃, 2時間
600℃, 2時間
700℃, 2時間
1ℓコニカルビーカ
←^{236}Pu (2dpm/mℓ) 0.5mℓ
←HNO_3 50mℓ
蒸発乾固
←HNO_3 20mℓ
←H_2O_2 10mℓ
蒸発乾固
←HNO_3 (3+2) 100mℓ
冷　却
ろ　過 (メンブランフィルタ 3μm, 47mmφ)
ろ　液
残　渣
白金皿
200mℓビーカ
←HNO_3 10mℓ
←HF 5mℓ
蒸発乾固
←HNO_3 (3+2) 10mℓ
加熱溶解
蒸発乾固
←HNO_3 (3+2) 30mℓ
←H_2O_2 1mℓ
加熱溶解
冷　却
ろ　過 (メンブランフィルタ 3μm, 47mmφ)


ろ　液
残　渣
捨てる
300mℓ分液ロート
←10%TOA 50mℓ
振とう　2分間
水　相
有機相
300mℓ分液ロート
←10%TOA 50mℓ
振とう　2分間
有機相
水　相
捨てる
←HNO3 (3+2) 100mℓ
振とう　2分間
有機相
水　相
←HCℓ(7+3) 50mℓ
捨てる
振とう　2分間
有機相
水　相
←逆抽出液 50mℓ
捨てる
振とう　2分間
水　相
有機相
捨てる
100mℓビーカ
蒸発乾固
←HCℓO4 1mℓ
蒸発乾固
←H2SO4 (1+19) 10mℓ
加温溶解
←チモールブル指示薬1滴
←NH4OH (1+1)　(ピンク色→黄色)
←H2SO4 (1+19)　(黄色→ピンク色)

電　着　DC 1A, 2時間

←NH_4OH(1+1) 2滴

焼　付　電熱器

測　定

計　算

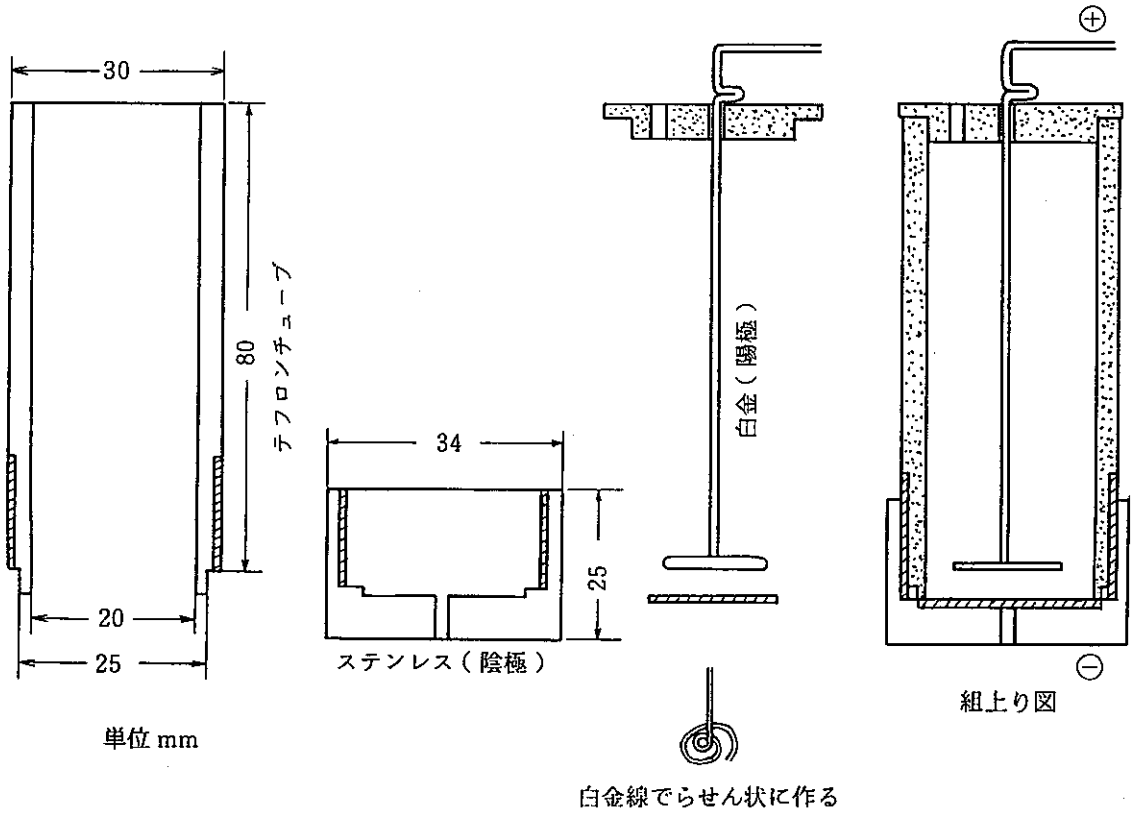


図1　電　着　セ　ル