

2.5 放射性物質試験法

本試験法の目的は、放射性物質による飲食物の汚染を調査し、公衆衛生に寄与することを目的として¹⁾、飲食物中の放射性核種の定量の試験法を収載した。鉱石、海水、空気などに関する試験は対象外とした。

飲食物の放射能汚染の原因となるものとしては、核爆発実験によるフォールアウト²⁾や原子力発電所などの核施設の事故³⁾のほか、これらの施設や放射性同位元素 (RI) 使用施設などから排出される空気、水および廃棄物などが考えられる。

本試験法においては、試験の対象とする核種として核分裂生成物および誘導放射性核種のうち衛生上問題となるおそれのある核種を主に取り上げている。また、自然の放射性核種である⁴⁰K、²²²Rn および²²⁶Ra については、主としてバックグラウンド放射能⁴⁾としての観点から、それらの試験法を記載してある。なお、放射能の測定は、本質的には α 線、 β 線、 γ 線のそれぞれに固有のものであることから、1.4 放射能試験法において各放射線について詳述し、合わせて測定値の統計的取り扱いを記載した。また、前述のように、本試験法は一般公衆を対象とする飲食物中の放射性物質の試験を目的としているので、各試験法の検出限度や定量感度の目標は、飲食物の汚染が衛生上問題となる程度の濃度付近におかれている⁵⁾。

放射能・放射線に関する単位は SI 単位を基本としており、わが国では法律上からも 1989 年以降この単位⁶⁾を採用している。したがって、本試験法の記述はすべてこの単位を用いた。

【注解】

1) 本試験法は、1965 年に提示された⁹⁰Sr、¹³⁷Cs の試験法に始まり、それ以降その時代の要請によりほかの核種についての試験法が逐次追加された。これは当時まで行われていた大気圏内核爆発実験の結果、フォールアウト (fall-out) による飲食物の放射能汚染が問題となったためである。その後、地上の核爆発実験が停止されたことによって、フォールアウトによる飲食物の汚染が次第に減少した。一方、原子力発電などの核エネルギーを利用する施設が増加するにつれ、これらの施設から放出される放射性物質あるいは事故による汚染も問題視する必要がある。チェルノブイリ原子力発電所の事故の際 (1986 年)、約 8000 km 離れたわが国にも放射性物質が飛来した。また、チェルノブイリの近隣諸国から輸入された食品からも放射能汚染が認められた。すなわち、この事故は、放射能汚染が限定された場所にとどまらず、世界規模の汚染を引き起こしうることを示す貴重な教訓となった。

また、1999 年、JCO ウラン転換工場で発生したわが国初の臨界事故では、事故後の河川水などの環境試料中に、放射性物質はほとんど検出されなかったが、万が一の事故に備え、本書では飲食物中のウラン測定法と Pu の測定法を収載した。

2) フォールアウトによる飲食物および飲料水の汚染の 1 例を示すと、核爆発実験が盛んに行われた直後の 1963~64 年が最高で、日本の主要都市の水道原水中には、⁹⁰Sr が 30~70 mBq/l、¹³⁷Cs が 0~20 mBq/l と報告されているものもみられた。そ

れ以降、1969 年 2 月から 1970 年 2 月までの阿賀野川 (新潟県)、江戸川 (東京都)、淀川 (大阪府) では ⁹⁰Sr 5~17 mBq/l、¹³⁷Cs 0.74~4.1 mBq/l となり、大気圏内の核爆発実験の停止によりしだいに減少する傾向を示したと報告されている。1990 年代以降は、水道原水からはこれらの核種がほとんど検出されていない。一方、牛乳中 (水戸市) の ⁹⁰Sr は 1980 年の 70 mBq/l から 1990 年の 30 mBq/l に、また、¹³⁷Cs は 1986 年チェルノブイリ原子力発電所の事故に伴い一時的に上昇 (100 mBq/l) したが、1980 年の 170 mBq/l から 1990 年の 15 mBq/l に漸減した。それ以降横ばいで、わずかに減少傾向にある。

3) チェルノブイリ原子力発電所の事故発生後、欧米諸国から輸入された食品の一部に、一定レベルを超える濃度の¹³⁴Cs と¹³⁷Cs が検出された。この事故で放射能汚染が顕著であった食品は、香辛料のように直接汚染されたと考えられるものや、土壌の汚染により根から吸収されて実に濃縮されたものなどであったが、それ以外に、チェルノブイリの事故の直接的な影響よりもむしろ、過去の核爆発実験のフォールアウトが地球の極地近辺に集積され、それによる放射能汚染物を摂取した動植物内に濃縮されたと推定される食品からの汚染も認められた。このように、事故発生に伴う放射能汚染は、広い範囲の汚染を考えることが要求されると同時に、放射能汚染の歴史的な背景も考慮する必要がある。

4) 飲料水および飲食物には自然の²²⁶Ra が含まれ、摂取量は 1 日 30~70 mBq とされている。井戸水などの表面水に含まれる²²⁶Ra は通常検出できないほど微量である。しかしながら、増富温泉 (山梨県) では約 1 Bq/l、三朝温泉 (鳥取県) では 0.5 Bq/l の²²⁶Ra が含まれるとされており、これらの地域の井戸水にも²²⁶Ra が検出されている。このように放射能温泉と呼ばれる地域によっては陸水中に²²⁶Ra が多く含まれる場合がある。一方、自然放射性核種としての⁴⁰K は、人体の必須元素であるカリウムの中に一定の割合 (0.0117%) で含まれており、飲食物などを通じて人体に摂取され、成人 (体重 60 kg) 1 人当たり約 4000 Bq (67 Bq/kg) が含まれ、ほぼ均等に分布している。

5) 飲料水および飲食物において、自然あるいは人工の放射性物質による汚染などの結果、衛生上問題となる放射性核種はかなり限定されるので、本試験法はこれを意図した測定法となっている。また、本試験法は原則的には文部科学省「放射能測定法シリーズ」に準じた方法を採用し、測定者の混乱を生じないように配慮したが、部分的にはこれをさらに改良して衛生試験

表 I 1 年間 0.1 mSv の線量に相当する飲料水中の核種濃度

核種	0.1 mSv/年相当濃度 (Bq/l)
³ H	7600
⁶⁰ Co	40
⁹⁰ Sr	5.0
¹³¹ I	6.2
¹³⁷ Cs	10
²²⁶ Ra	0.5
²³⁸ U	3.1
²³⁹ Pu	0.5

表 II 放射線などの SI 単位

項目	単位名	記号	定義
放射能	ベクレル	Bq	1秒間に1個の壊変
吸収線量	グレイ	Gy	1kg当たり1ジュールのエネルギー吸収があるときの線量
実効線量	シーベルト	Sv	身体内のすべての組織・臓器の荷重された等価線量の和

法にふさわしい方法とした。

環境における移行・蓄積などの追跡調査の場合、かなり低いレベルまで検出しなければならないこともあるが、衛生上問題になる放射性核種の濃度としては、人体に対する影響を考慮して評価することが重要である。国際放射線防護委員会(ICRP)の1990年勧告(Publication 60)では、職業人に対する年間の線量限度をそれまでの50 mSv(1977年勧告)から20 mSvに、また、一般人の限度を職業人の1/20、すなわち1 mSvと勧告している。一方、WHOはこのICRP勧告に基づいて、飲料水に関する一般人の線量限度を被曝線量限度のさらに1/10、すなわち0.1 mSvと勧告している。この値は、表 I に示す濃度の放射性核種のいずれか1種を含む飲料水を1日2l、1年間摂取した場合に得られるとされており、成人の代謝に基づいて計算されている。この濃度は、ヒトが摂取する飲料水として受け入れることのできる濃度として示されている。したがって、衛生上問題となる放射性核種の濃度を評価する測定法としての定量下限の目安は、表 I に示す濃度の適正な評価が可能であり、かつ複数の放射性核種が存在する場合にはそれらの加算値が評価できるレベルが要求される。すなわち、ここに示す濃度の1/10~1/100が保証されていることが必要である。本試験法はいつでもこのレベルを十分満足するものであるが、試験法によってはより高感度定量を可能にしているものもある。

6) 放射線・放射能に関する単位は、わが国では、1977年のICRP勧告(Publication 26)に基づき、「放射線を放出する放射性同位元素の数量を定める件(科学技術庁告示昭和63年第15号)」で規定され、以降、SI単位を採用することになった(表 II)。

2.5.1 トリチウム(^3H)¹⁾

トリチウム(^3H)は、宇宙線と大気中元素との核反応によって生成する誘導放射性核種であり、自然放射性核種の一つであるが、核爆発実験などによっても生成して環境中に放出されるおそれのある水素の放射性同位体である。 ^3H は、 β^- 壊変によって低エネルギー(最大エネルギー18.6 keV)の β^- 線を放出し、その半減期は12.3年である。 ^3H は主に水形で飲料水および食物の水成分中に存在する。一方、農作物などがその栽培成育期間中に ^3H で汚染した場合、水成分(組織水)中に取り込まれた ^3H の一部がさらに有機物中にも取り込まれて、いわゆる有機結合型 ^3H ²⁾となることが明らかにされている。しかし、この結合型 ^3H の比放射能は汚染源である水の形の ^3H (トリチウム水)の比放射能を超えることはなく³⁾、一般に飲食物の ^3H 汚染評価は組織水中の ^3H 濃度の測定によって可能と考えられている。したがって、本試験法では測定試料として飲料水および食物中の水成分を対象とする。

【注解】

1) この試験法による定量下限値は、通常の液体シンチレ-

ション計数装置で10 Bq/l、低バックグラウンド用計数装置で0.5 Bq/l程度である。WHOは、飲料水の目安となりうる ^3H 濃度として、reference concentration〔飲料水中(2l/日)に0.1 mSv/年に相当する濃度〕を7600 Bq/lとしている。この濃度の1/10を定量下限値の目標レベルに設定すると、本試験法ではその 10^{-2} ~ 10^{-3} 程度の低レベルまで検出可能である。なお、 ^3H の環境挙動の研究分野では、ごく低レベルの ^3H 濃度測定のための試料調製法として電解濃縮が行われるが、本試験法では除外した(文献1)。

2) 有機結合型 ^3H は、組織水中の ^3H が有機化合物中の水素(H)と置きかわることによって生じる。有機分子内の酸素(O)、窒素(N)、硫黄(S)およびリン(P)に結合している水素は、組織水中の ^3H と交換反応により容易に置きかわり、その比放射能($^3\text{H}/\text{H}$)は比較的短時間で組織水中 ^3H の比放射能と同じ値になる。一方、有機化合物分子内の炭素(C)に結合している水素は、酵素が介在する生化学反応を通じて組織水中 ^3H と置きかわるが、生成および分解(解離)速度ともに比較的緩やかである。

3) 生物体内で生成した有機結合型 ^3H は組織水中の ^3H に比べて一般にその排出速度が遅く、 ^3H に汚染されたのち一定時間経過すると生物体内の ^3H は有機結合型 ^3H として存在する割合が多くなるという現象がみられるが、この結合型 ^3H の比放射能($^3\text{H}/\text{H}$)が汚染時のトリチウム水の比放射能より高くなることはない。動物あるいは植物を一定濃度のトリチウム水で連続的に曝露した実験で、有機結合型 ^3H の比放射能が組織水中 ^3H の比放射能を超えることはなく、いわゆる ^3H の生物濃縮はないことが明らかにされている(文献2, 3)。

文 献

- 1) 文部科学省放射能測定法シリーズ9「トリチウムの分析法」, 平成14年(2訂)(2002)
- 2) Takeda, H. *et al.* : J. Radiat. Res., 26, 131(1985)
- 3) Moghissi, A. *et al.* : Health Phys., 53, 385(1987)

1) 飲料水

(1) β 線測定による定量

【試 薬】① 乳化シンチレーター¹⁾

② バックグラウンド水²⁾

【装置および器具】① 常圧蒸留装置：図 2.5.1-1 に示すもの(100 ml ナス型フラスコ使用)

② バイアル：20 ml あるいは100 ml 用バイアル

③ 低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置

【試験操作】

測定水の調製³⁾：測定水調製のための常圧蒸留は次のような手順で行う。

① 試料水⁴⁾約70 ml を100 ml ナス型フラスコ(A)⁵⁾にはかりとり、 Na_2O_2 (顆粒状)約0.1 g および KMnO_4 約0.1 g を添加し⁶⁾、さらに、突沸を防ぐため数個の沸石を添加する。

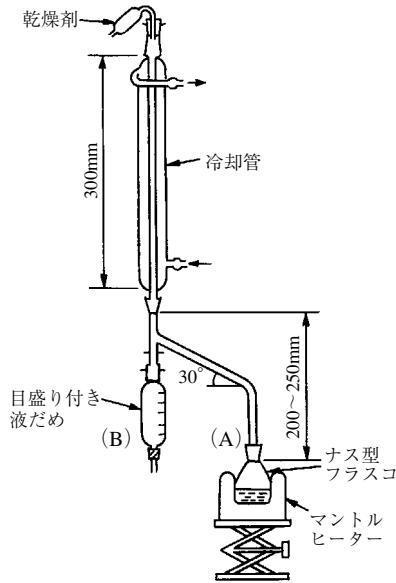


図 2.5.1-1 常圧蒸留装置

$n_T, \Delta n_T$: ³H の計数率およびその統計誤差 (cpm)

ϵ : ³H の計数効率 (%)

W : 試験に供した試料の量 (l)

計数効率 ϵ の求め方: 計数率は, 1.4.2(2)に従って液体シンチレーション計測により各試料に対して得られる外部標準チャンネル比からクエンチング補正曲線を使って求める。

【注解】

1) ³H 測定用には一般に乳化シンチレーターが使われる。乳化シンチレーターは市販されているが、以下の手順で比較的簡単に調製できる。

① トルエンまたはキシレン 1000 ml に、一次蛍光剤 PPO 5 g と二次蛍光剤 POPOP 0.3 g を加えてよくかくはん振とうし完全に溶解させる。

② ①の溶液 1000 ml に、非イオン界面活性剤 (Triton X-100 など) 500 ml を加え、透明になるまでよく混合する。

③ 調製した乳化シンチレーターは褐色瓶に入れ、少なくとも一夜冷暗所に放置後使用する。

2) バックグラウンド水としては、深層地下水、深海水、天然ガスの燃焼水などが用いられている。

3) 比較的低レベルの ³H 濃度を精度よく測定するためには、³H 以外の放射性核種の分離、また計測時に妨害となる有機物や塩類の除去が必要となる。この試料を精製する方法として、常圧蒸留法や減圧蒸留法が用いられる。

4) 試料中に明らかに対象外の有機物などの不溶物が混入している場合は、ろ過あるいは遠心などで除く。

5) フラスコは使用前によく乾燥しておくこと。

6) Na₂O₂ の添加は、試料水中の塩分などの脱塩処理に有効である。また、Na₂O₂ および KMnO₄ は、主として試料水中の有機物を分解するために添加するが、有機物の混入や塩による妨害がない場合は、添加する必要がない。

7) 最適測定液量は、(計数効率)² × (測定液量) / (バックグラウンド値) の値が最大になるときの液量である。

8) 測定液量中に占める測定水の量の割合 (水保持率) が変わると、計数効率およびバックグラウンド値も変化する。最適水保持率は、(計数効率) × (水保持率) × (バックグラウンド値) の算定値が最大になるときの水保持率であり、この値は、シンチレーターの種類によって異なる。

9) 測定液量 100 ml の場合、測定水量が 15~25 ml 程度になると、測定水と乳化シンチレーターが二相に分離する場合があります。この溶液状態では測定には適さない。この混合比については 1.4.2(2) [注解]4) 参照

10) 試料の全測定時間は、予想される ³H 濃度と統計誤差を目安にして決める。測定中にさまざまな要因により異常計数する場合があるので、500 分で 1 回測定よりも 50 分で 10 回測定のように、長時間の 1 回測定より繰り返し測定したほうがよい。また、バックグラウンド用試料の測定時間や測定回数は、測定試料と同じ条件が便利である。

11) バックグラウンド値は、宇宙線や自然放射能、計数装置の不安定などにより幾分変動する。各測定試料に対する共通のバックグラウンド値を得るには、測定試料の前後にバックグラウンド用試料を計測するのが望ましい。

2) 農作物・海産物¹⁾²⁾

(1) β 線測定による定量

【試薬】 ① トルエン (またはキシレン)

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、マントルヒーターに通電し、温度を徐々に上げる。

③ 蒸留された水は、100 ml 液だめ (B)⁵⁾ に受け、試料が乾固する寸前まで蒸留する。ただし、突沸に注意する。

④ 得られた測定水はガラス容器に密栓して保存し、測定時に開封して使用する。

測定用試料の調製: 測定用試料の調製は以下の手順で行う。

① 使用する液体シンチレーション計数装置およびバイアルにより定まる最適測定液量⁷⁾ に液体シンチレーター (乳化シンチレーター) の最適水保持率⁸⁾ を乗じて得られた量を測定水量の目安とする。具体例として、100 ml バイアルを使用し、市販の一般的な乳化シンチレーターを用いた場合には、測定水量 40~50 ml、乳化シンチレーター量 60~50 ml、合わせて測定液量 100 ml とする⁹⁾。なお、20 ml バイアルを用いた場合も同様の混合比とする。

② 測定水量を正確にはかり、バイアルに移す。

③ 測定水に液体シンチレーターを加えて混合し、①に示す最適測定液量とする。

④ バイアルにふたをし、軽く振とうする。

⑤ 水浴を用い、バイアルを 50℃ 前後の湯湯に浸し、加温しつつ、混合液が透明になるまでよく振とうする。

⑥ バイアルの外側を蒸留水で洗浄後、ペーパータオルなどで水、汚れなどをふき取り、冷暗所に一夜程度放置し、測定用試料を安定させる。

測定: 1.4.2(2)に従って放射能を測定する¹⁰⁾¹¹⁾。

計算: バックグラウンドを差し引いて ³H の計数率 ($n_T \pm \Delta n_T$) を求め、式 (1) から試料 (飲料水) 中の ³H の放射能濃度 ($A_T \pm \Delta A_T$) を算出する。

$$A_T \pm \Delta A_T = (n_T \pm \Delta n_T) \times \frac{100}{\epsilon} \times \frac{1}{60} \times \frac{1}{W}$$

$A_T, \Delta A_T$: 試験に供した試料 (飲料水) 中の ³H の放射能濃度およびその統計誤差 (Bq/l)

② その他は 2.5.1 1) (1)〔試薬〕と同じ

〔装置および器具〕① 共沸蒸留装置³⁾：図 2.5.1-2 に示すもの(300~500 ml ナス型フラスコ使用)

② その他は 2.5.1 1) (1)〔装置および器具〕と同じ

〔試料からの試験水の調製〕農作物・海産物などの食品⁴⁾中の水成分を分離して試験水とするためには、一般的に真空凍結乾燥法⁵⁾あるいは共沸蒸留法⁶⁾が用いられる。後者は比較的簡便な装置でしかも短時間に水の分離ができるため利用しやすい。この共沸蒸留法(トルエンを使った場合⁶⁾)は次のような手順で行う。

① 細かくした試料 100 g をナス型フラスコにはかりとり、試料が浸る程度までトルエンを加え、さらに突沸を防ぐため沸石を添加する。

② 冷却水が流れていることを確認し、マントルヒーターに通電する。

③ 水とトルエンの共沸温度 85°C を目安としてマントルヒーターの温度を調節して蒸留を行う。

④ ガラスの枝管がトルエン蒸気のための透明感を示したのち、さらに 1 時間程度加熱を続ける⁶⁾。

⑤ 加熱を中止したのち、目盛り付き液だめのコックを開けて下層の水を分離回収して試験水とする。

〔試験操作〕

測定水の調製：2.5.1 1) (1)〔試験操作〕と同じ

測定用試料の調製：2.5.1 1) (1)〔試験操作〕と同じ

測定：2.5.1 1) (1)〔試験操作〕と同じ

計算：2.5.1 1) (1)〔試験操作〕と同じ

ただし、 A_r , ΔA_r ：試験に供した試料(食品の水成分)中の³Hの放射能濃度およびその統計誤差(Bq/kg)

計数効率 ϵ の求め方：2.5.1 1) (1)〔試験操作〕と同じ

【注解】

1) 試料の水成分に含まれる³Hを対象とし、その³Hの化学形態はすべてトリチウム水になっていることを前提にしている。

2) 試料中の有機結合型³Hを測定するためには、試料を燃焼して水の形にしなければならない。環境試料を分析する場合、一般にその濃度が低いため、かなり大量の試料を燃焼する必要がある。そのため、市販の試料燃焼装置(乾燥試料で約 1 g 程度

までの燃焼が可能)を用いることはできず、この目的に合う装置を設計注文しなければならない。なお、有機結合型³Hの測定法に關しての詳細は文献 1) 参照

3) 共沸蒸留装置は、図 2.5.1-1 に示した常圧蒸留装置を一部改良することにより利用できる。

4) 試料を大気に触れた状態で長時間放置すると、試料中の水成分の一部が大気中の水蒸気と置き換わり、本来の水成分中の³H濃度と異なる値を示すことになる。したがって、試料を長期保存する場合には、密封容器などに入れて保存しておく必要がある。また、試料の腐敗や変質防止のために冷蔵もしくは冷凍保存しておく。

5) 真空凍結乾燥法は、試料を凍結後、減圧乾燥させ、昇華した水分を冷却して氷として捕集する方法である。市販の凍結乾燥装置は、試料を乾燥することを目的としており、昇華した水分を回収することは考えられていないが、多少の工夫をすれば十分利用可能である。なお、真空凍結乾燥法で回収した水は低沸点の有機物を含むことが多いのでそのまま測定することは好ましくない。そのため、凍結乾燥により捕集された試料水を 2.5.1 1) (1)〔試験操作〕と同様に酸化剤を加えて蒸留を行って精製する必要がある。

6) 図 2.5.1-2 の装置を用いる共沸蒸留法の原理は次のとおりである。有機溶媒(トルエンまたはキシレンなどを用いる)の中に試料を入れて加熱すると、一定温度で有機溶媒が試料の水分を抽出しながら一定の組成比で沸とう・気化する。すなわち共沸混合物を形成する。この共沸混合気体を冷却することにより有機溶媒分子と水分子は凝集・液化して二層に分離して液だめに捕集される。蒸留の進行とともに液だめ下層の水は順次増加するが、軽い上層の有機溶媒はオーバーフローし、試料を含むナス型フラスコに戻り再利用される。捕集される水層の増加がストップ(目盛で読みとる)したときが、試料中の水分の抽出が終わった目安になる。この方法は、水と有機溶媒との間で最低共沸混合物をつくらせて、分離を容易にする方法の一つである。

2.5.2 カリウム 40(⁴⁰K)

カリウム 40 は、地球起源時から存在する長半減期の自然放射性核種(天然放射性核種)であり、カリウム中に 0.0117% の一定の比率(自然存在比)で存在している。したがって、食品や体内を含め、自然界に広く分布している。⁴⁰K は半減期 1.28×10^9 年で β^- 壊変(89%)と軌道電子捕獲(11%)を行い、 β^- 線(最大エネルギー 1.31 MeV)と γ 線(エネルギー 1.46 MeV)を放出する。飲食物などの放射能レベルを評価するのに際して、⁴⁰K ははじめとする自然放射性核種による放射能レベルを測定しておくことが重要な場合が多い。

1) 飲料水

(1) γ 線測定による定量

試料をそのまま容器に入れ、 γ 線スペクトロメーターで測定する。

〔装置および器具〕① マリネリ容器¹⁾

② γ 線スペクトロメーター

〔試験操作〕試料 2 l をメスシリンダーで正確にはかりとり、マリネリ容器に移し入れる。次に、NaCl 6 g を加

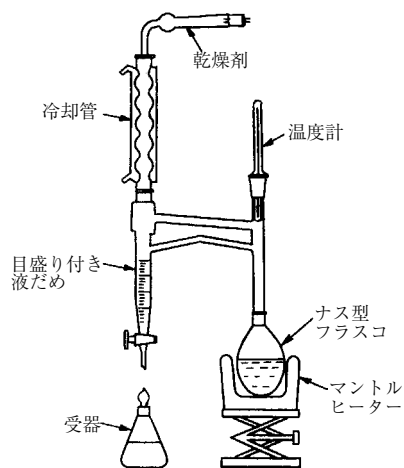


図 2.5.1-2 共沸蒸留装置

えて²⁾十分かくはんして測定試料とし、 γ 線放射能の測定および計算は、1.4.3(1)に従って行う。

【注解】

1) マリネリ容器は逆凹状をしたアクリル製の円柱形容器で、検出器との幾何学的条件が良いため、普通の円筒容器より計数効率が高い。主として液体あるいは粉体試料の放射能測定によく用いられる。内容積は1~2l程度のもので標準である〔1.4.3(1)参照〕。

2) 飲料水および原水などに溶解し、容器壁への吸着の防止と試料の均一性を保つために用いる。

2) 農作物・海産物

(1) γ 線測定による定量¹⁾

試料を灰化し、灰をそのまま容器に入れ、 γ 線スペクトロメーターで測定する。

【装置および器具】① 熱風乾燥器

② 電気炉

③ 測定容器²⁾

④ γ 線スペクトロメーター

【灰化試料の調製³⁾⁴⁾】生試料10kg程度を手早く洗^い⁵⁾、付着している砂などを取り除く。ざるに入れて水を切り、ろ紙で押さえて試料に付着している水を除く。重量既知の磁製皿にはかりとり、熱風乾燥器中で乾燥したのち、直火で加熱し炭化する。炭化物を磁製皿の中で砕いたのち電気炉中で450℃で灰化し、デシケーター中で放冷したのち、その重量を測定し、灰分を次式により求める。

$$\text{灰分}(\%) = \frac{W_A \times 100}{W_S}$$

W_A : 灰化試料重量(g)

W_S : 生試料重量(g)

【試験操作】灰化試料100g程度⁶⁾を重量既知の測定容器にはかり入れ、1.4.3(1)に従って測定および計算を行う。

【注解】

1) 十分量の試料が確保できないとき、または、緊急に結果が必要なときは生試料2kg程度を細分し、直接マリネリ容器にはかり入れ測定する方法もある〔文献1)を参照〕。

2) たとえば、U-8容器と呼ばれる容積100mlのふた付きのプラスチック製(たとえば、スチロール製など)容器が広く用いられる〔1.4.3(1)参照〕。

3) 生試料は、保存中に水分の一部が失われるなどにより重量および組成が変化するので、生試料の採取、重量測定および炭化までの操作は、試料入手後速やかに行う。

4) 灰分率(%)は、ほうれんそう;1.6、だいこん;0.6、玄米;1.3、精米;0.6、よもぎ;2.2、海産物;1~5程度である。

5) 穀類は、手洗いをせず、乾燥、灰化、炭化を行う。

6) 100ml測定容器の場合、用いる灰試料は70g程度が目安となる。

文 献

1) 文部科学省放射能測定法シリーズ24「緊急時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための試料前処理法」,平成4年(1992)

2.5.3 コバルト 60 (⁶⁰Co)

コバルト60は、核爆発実験などによって生成する誘導放射性核種である。環境中に放出される可能性のある放射性Coとしては、⁶⁰Co[半減期5.27年、 β^- 壊変を行い、 β^- 線(最大エネルギー0.318MeV)および γ 線(1.173MeV, 1.333MeV)を放出する]のほかに⁵⁸Co[半減期70.9日、軌道電子捕獲(85%)と β^+ 壊変(15%)を行い、 β^+ 線(最大エネルギー0.475MeV)および γ 線(0.811MeVほか)を放出する]などがある。ここでは、半減期が長いことから、飲食物摂取による体内被曝において重要であり、試験の対象とされることも多い⁶⁰Coを対象とした農作物・海産物の試験法を示す¹⁾。

【注解】

1) γ 線測定法による定量下限値は、0.4Bq/kg生程度である。

文 献

1) 文部科学省放射能測定法シリーズ5「放射性コバルト分析法」,平成2年改訂版(1990)

1) 農作物・海産物

(1) γ 線測定による定量¹⁾²⁾

試料を灰化し、 γ 線スペクトロメーターで測定する。

【装置および器具】① 熱風乾燥器

② 電気炉

③ 測定容器³⁾

④ γ 線スペクトロメーター

【灰化試料の調製⁴⁾】生試料10kg程度を水で手早く洗^い、付着している砂などを除く。ざるに入れて水を切り、ろ紙で押さえて試料に付着している水を除く。重量既知の磁製皿にはかりとり、熱風乾燥器中で乾燥したのち、直火で加熱し炭化する。炭化物を磁製皿の中で砕いたのち電気炉中で450℃で灰化し、デシケーター中で放冷したのち、その重量を測定し、灰分を次式により求める。

$$\text{灰分}(\%) = \frac{W_A \times 100}{W_S}$$

W_A : 灰化試料重量(kg)

W_S : 生試料重量(kg)

【試験操作】〔灰化試料の調製〕で得た灰化試料100g程度⁶⁾を重量既知の測定容器にはかり入れ、1.4.3(1)に従って測定および計算を行う。

【注解】

1) 十分量の試料が確保できないとき、または、緊急に結果が必要なときは生試料2kg程度を細分し、直接マリネリ容器にはかり入れ測定する方法もある(文献1)。

2) ⁵⁸Coなどの定量も同時にできる。

3) たとえば、U-8容器と呼ばれる容積100mlのふた付きのプラスチック製(たとえば、スチロール製など)容器が広く用いられる〔1.4.3(1)を参照〕。

4) 灰分率(%)は、ほうれんそう;1.6、だいこん;0.6、玄米;1.3、精白米;0.6、よもぎ;2.2、海藻;3~5、魚類(可食

部)；1.2～1.5, 魚類(全体)；3～5, 貝類；1.5～2.5 程度である。

5) 生試料は、保存中に体液の一部が失われるなどにより重量および組成が変化するので、生試料の重量測定と炭化までの操作は、試料の入手後速やかに行う。

6) 100 ml 測定容器の場合、用いる灰試料は 70 g 程度が目安となる。

文 献

- 1) 文部科学省放射能測定法シリーズ 24「緊急時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための試料前処理法」, 平成 4 年(1992)

2.5.4 ストロンチウム 90 (^{90}Sr)

ストロンチウム 90 は、核爆発実験などに由来する核分裂生成物のうち、半減期 28.74 年の β^- 壊変核種であり、その子孫(壊変)イットリウム 90 (^{90}Y) (半減期 64.10 時間)との間に放射平衡が形成される。したがって、 ^{90}Sr の β^- 線(最大エネルギー 0.546 MeV)に加えて ^{90}Y の β^- 線(最大エネルギー 2.280 MeV)が長期間放出されることから、長期にわたる環境汚染を考える際に重要な核種である¹⁾。ここでは、飲料水、牛乳、農作物および海産物の試験法を示す²⁾。

【注解】

1) Sr の放射性同位体のうち、核分裂生成物として環境汚染を引き起こすのは、 ^{89}Sr (半減期 50.53 日, 最大エネルギー 1.495 MeV の β^- 線を放出)と ^{90}Sr (半減期 28.74 年)である。両核種は Sr の同位体として化学的、生物学的に同じ挙動をとるが、 ^{89}Sr は半減期が短いので、長期にわたる被曝線量を調査するときは重要な核種ではない。核爆発実験直後などで ^{89}Sr の分析が必要となることがあるが、ここでは省略する。

^{89}Sr の分析については文献 1) を参照

2) 原理は次のとおりである。 Sr 担体を加えた試料を塩酸性(飲料水以外の試料は灰化試料を溶解)とし、水酸化物—炭酸塩混合物およびシュウ酸塩として粗分離を行ったのちイオン交換法によりマグネシウム、カルシウム、バリウムおよびラジウムなどから Sr を分離する。 Sr の回収率を測定したのち、2 週間以上放置して生成した ^{90}Y を分離し、その放射能の測定値から ^{90}Sr の放射能を求める。

本法による定量下限値は、飲料水で 0.4 mBq/l 程度、牛乳、農作物および海産物で 0.04 Bq/kg 湿重量程度である。

文 献

- 1) 文部科学省放射能測定法シリーズ 2 「放射性ストロンチウム分析法」, 平成 15 年 4 訂版 (2003)

1) 飲料水

(1) β 線測定による定量

試料中の Sr をイオン交換法により精製したのち、 ^{90}Sr の壊変(子孫)核種 ^{90}Y からの β 線を測定する。

【試 薬】① ^{90}Sr 標準溶液：数百 dpn/ml 程度

② Sr 担体溶液(10 mg Sr^{2+}/ml)： $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を 300℃ で 2～3 時間乾燥し、24.15 g を水に溶かし、全量を 1000

ml にする。

③ Fe 担体溶液(5 mg Fe^{3+}/ml)：乾燥剤を入れたデシケーター中で乾燥した $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6.0 g を 1 mol/l HCl に溶かし、全量を 250 ml にする。

④ $\text{Fe}-\text{Y}$ 混合担体溶液¹⁾(1 mg $\text{Fe}^{3+} + 10 \mu\text{g}$ Y^{3+}/ml)：電解鉄を正確に 1.000 g とり、王水に溶解し、放冷後、1 l のメスフラスコに移す。次いで酸化イットリウム (Y_2O_3) を正確に 1.270 g とり、7 mol/l HNO_3 50 ml を加えて加熱溶解し、放冷後、100 ml のメスフラスコに移し水で 100 ml とする。この液から 1 ml を分取し、先の 1 l のメスフラスコに加えて水で 1 l とする。

⑤ Ca 担体溶液(50 mg Ca^{2+}/ml)： CaCO_3 125 g を 12 mol/l HCl に溶かし、水を加えて全量を 1000 ml にする。

⑥ Y 標準溶液(50 mg Y^{3+}/l)：市販の ICP 発光分光分析用標準液を希釈して用いる。

⑦ Sr 標準溶液(5 mg Sr^{2+}/l)：市販の ICP 発光分光分析用標準液を希釈して用いる。

⑧ 王水²⁾

⑨ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 飽和溶液： $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ が沈降している上清を使用する。

⑩ 指示薬：BCG 試験紙、0.1% フェノールフタレイン溶液

⑪ コロジオン・エタノール(1：10)

⑫ 陽イオン交換樹脂カラム：コンディショニングを行った強酸性陽イオン交換樹脂(100～200 mesh)³⁾を、内径 3 cm のクロマトグラフィー用カラムに、高さ 26 ± 0.2 cm に詰める。なおカラムを再使用する際には、使用前に、水 100 ml、6 mol/l HCl 1500 ml、水 1000 ml を順に流す。

【装 置】① 電気炉

② 遠心機

③ 熱風乾燥器

④ ICP 発光分光分析計または原子吸光分析計

⑤ 低バックグラウンド β 線計数装置

【試験溶液の調製】試料 100 l⁴⁾に、 Sr 担体溶液 5 ml を加え、かき混ぜたのち 3 l 程度まで加熱濃縮する。メンブランフィルター(0.45 μm)でろ過し、試験溶液とする。

【試験操作】 Sr の分離：試験溶液に、粒状 NaOH をかくはんしながら加え、溶液の pH を 10 以上とする。 Na_2CO_3 20 g を加え、かき混ぜて Na_2CO_3 を溶解したのち、加熱沸騰させる。放冷したのち、沈殿が完全に沈降するまで静置し、上清⁵⁾を傾斜法により除き⁶⁾、残りの沈殿を遠心する。沈殿を 6 mol/l HCl で溶解してピーカーに移し、水を加えて全量を 700 ml にする。この溶液を加熱しシュウ酸 10 g を加えたのち、14 mol/l アンモニア水を加え溶液の pH を 4.0～4.2 の範囲に調整する⁷⁾。さらに加熱沸騰後、放冷し沈殿を沈降させる。上清を傾斜法により除いたのち、ブフナー漏斗とろ紙(5 C)を用いて沈殿を吸引ろ別し、0.2% シュウ酸アンモニウム溶液 50 ml を 3 回に分けて洗浄する。ろ紙ごと沈殿を蒸発皿(磁製、10 cm ϕ)に移し、乾燥したのち 600℃ で 3 時間加熱する⁸⁾。残さを 3 mol/l HCl に溶解し、1 l のピーカーに移す。ホットプレート上で蒸発乾固したのち、0.5 mol/l HCl 200 ml を加えて乾

固物を溶解する。ろ紙(5C)を用いてろ過し、0.5 mol/l HCl で洗浄する。ろ液と洗液を合わせ、さらに0.5 mol/l HCl を加えて約 500 ml とする。この溶液をイオン交換樹脂カラムに流速 4~6 ml/分 で通し、次に水 30 ml を流す。流出液は捨てる。溶離液 A [15.4% 酢酸アンモニウム溶液・メタノール(1:1)] 1100 ml を流速 4~6 ml/分 で流し、流出液は捨てる。溶離液 B(15.4% 酢酸アンモニウム溶液)600 ml を流速 4~6 ml/分 で流し、Sr を溶出する。溶出液を加熱し、蒸発乾固する。水 10 ml および HNO₃ 10 ml を加えて乾固物を溶解したのち、再度蒸発乾固する。水 20 ml を用い、乾固物を溶解して 100 ml ビーカーに移す。

スカベンジ：分離した Sr の溶液に、Fe 担体溶液 1 ml、NH₄Cl 1 g およびフェノールフタレイン溶液 0.5 ml を加えたのち、加熱して CO₂ ガスを除く。溶液の色が赤色を呈するまで、14 mol/l アンモニア水(5 ml 程度)⁹⁾¹⁰⁾を加えて¹¹⁾水酸化鉄(III)を沈殿させ、5 分間加熱を続ける。さらに 14 mol/l アンモニア水 1 ml を加えて沈殿を熟成する。沈殿をろ紙(5A)を用いて速やかにろ別し、0.03 mol/l アンモニア水で沈殿を洗浄する(このときの日時を「スカベンジング日時 t₁」として記録する)。ろ液と洗液をビーカーに受け、沈殿を捨てる。

Sr 回収率の測定：スカベンジングを終えた溶液に、(NH₄)₂CO₃ 飽和溶液 5 ml を加え加熱し、沈殿が生じたのちさらに 5 分間加熱を続ける。沈殿を重量既知のガラスフィルター(G4)でろ過し¹²⁾、0.1 mol/l アンモニア水、エタノールで順次を洗浄する。乾燥器中で 110℃ で 1 時間乾燥し、デシケーター中で放冷したのち重量をはかり、式(1)により Sr の回収率を求める。

$$Y = \frac{W_3}{(W_1 + W_2) \times 100} \dots\dots\dots (1)$$

Y : Sr の回収率(%)

W₁ : 加えた担体 Sr の量(mg)

W₂ : 試料に含まれていた Sr の量(mg)

W₃ : 回収された Sr の量(mg)

⁹⁰Y のミルキング¹³⁾：重量をはかり、2 週間以上放置¹⁴⁾したフィルター上の沈殿を少量の 3 mol/l HCl に溶かし、ガラスフィルターを水で洗浄し、溶解液と洗液をビーカーに受ける。水を加え全量を 50 ml 程度としたのち、Fe-Y 担体溶液を正確に 5 ml、NH₄Cl 1 g およびフェノールフタレイン溶液 0.5 ml を加え、加熱して CO₂ ガスを除く¹⁵⁾。溶液の色が赤色を呈するまで、14 mol/l アンモニア水(5 ml 程度)⁹⁾¹⁵⁾を加えて水酸化鉄(III)を沈殿させ、さらに 5 分間加熱を続ける。沈殿をろ紙(5A)を用いて速やかにろ別し、温 0.03 mol/l アンモニア水¹⁶⁾¹⁷⁾で洗浄する(このときの日時を「ミルキング日時 t₂」として記録する)。ろ液と洗液は合わせ、塩酸を加えて酸性として保存する¹⁶⁾。ろ紙上の沈殿を温 2 mol/l HCl 20 ml に溶解し¹⁷⁾、前記の沈殿操作¹⁸⁾¹⁹⁾を繰り返す。先のろ紙(5A)を用いて速やかにろ別し、温 0.03 mol/l アンモニア水で洗浄する。このときのろ液は捨てる。ろ紙上の沈殿を 2 mol/l HCl 20 ml に溶解し、再度、前記の沈殿操作¹⁸⁾¹⁹⁾を繰り返す。分

離型フィルターとろ紙(5C)を用いて吸引ろ過し、沈殿をろ紙上に移す。測定用試料皿に沈殿ののっているろ紙をのり付けし、赤外線ランプで乾燥したのち、コロジオン・エタノール溶液 2~3 滴をかけ、ふたたび乾燥して測定試料とする。

測定：1.4.2(1)〔試験操作〕に従って放射能を測定し²⁰⁾、⁹⁰Y 測定日時 t₃ を記録する。

計算：バックグラウンドを差し引いて⁹⁰Y の計数率(N_Y ± ΔN_Y)を求め、式(2)から⁹⁰Y 分離時刻 t₁ における計数率(n_Y ± Δn_Y)を求める。

$$n_Y \pm \Delta n_Y = \frac{(N_Y \pm \Delta N_Y) e^{\lambda(t_3 - t_2)} \times 1}{(1 - e^{-\lambda(t_2 - t_1)})} \dots\dots\dots (2)$$

n_Y, Δn_Y : ⁹⁰Y 分離時刻における計数率およびその統計誤差(cpm)

N_Y, ΔN_Y : ⁹⁰Y 測定時刻における計数率およびその統計誤差(cpm)

λ : ⁹⁰Y の壊変定数 = 0.0108/時

t₃-t₂ : ⁹⁰Y ミルキング日時 t₂ から⁹⁰Y 測定日時 t₃ までの経過時間(時)

t₂-t₁ : スカベンジング日時 t₁ から⁹⁰Y ミルキング日時 t₂ までの経過時間(時)

式(3)から試料中の⁹⁰Sr の放射能濃度(A_{Sr} ± ΔA_{Sr})を算出する。

$$A_{Sr} \pm \Delta A_{Sr} = (n_Y \pm \Delta n_Y) \times \frac{100}{\epsilon} \times \frac{1}{60} \times \frac{100}{Y} \times \frac{1}{W} \quad (3)$$

A_{Sr}, ΔA_{Sr} : 試験に供した飲料水中の⁹⁰Sr の放射能濃度およびその統計誤差(Bq/l)

ε : ⁹⁰Y の計数効率(%)

Y : Sr の回収率(%)

W : 試験に供した試料の量(l)

計数効率 ε の求め方：⁹⁰Sr 標準溶液の一定量(数百 dpm)と Sr 担体溶液 1 ml ずつを 5 個のビーカーにとり、⁹⁰Y のミルキングおよび測定の操作に従い、⁹⁰Y を分離し測定を行う。それぞれの計数率を求め、計数効率 ε (%) を算出したのち、5 個の値の平均値を求め使用する。

Sr の定量²¹⁾：試料に含まれている Sr の量を、ICP 発光分光分析法もしくは原子吸光度法により求める。

① ICP 発光分光分析法：メンブランフィルター(0.45 μm)を用い、試料中の懸濁物をろ別する。

i) 内標準法：ろ液を 50 ml メスフラスコに正確に 40 ml 分取する。Y 標準溶液(50 mg Y³⁺/l)を正確に 1 ml 加え、水を標線まで加えて測定試料用溶液とする。50 ml メスフラスコ 5 個に Y 標準溶液(50 mg Y³⁺/l)を正確に 1 ml 加え、さらに Sr 標準溶液(5 mg Sr²⁺/l)をそれぞれ正確に 0, 0.1, 0.5, 1, 5 ml ずつ加える。水を標線まで加えて検量線用溶液(0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 mg Sr²⁺/l)とする。ICP 発光分光分析計を用い、検量線用溶液および測定試料用溶液中 Sr 発光強度(測定波長：407.771 nm)と Y 発光強度(測定波長：371.029 nm)の比(Sr 発光強度/Y 発光強度)を測定する。検量線から測定試料用溶液の Sr 濃度(mg Sr²⁺/l)を求めることにより試料水中の Sr 量 W₂ (mg)を求める。

ii) 検量線法：ろ液を 50 ml メスフラスコに正確に 40 ml 分取する。水を標線まで加え、測定試料用溶液とする。50 ml メスフラスコ 5 個に Sr 標準溶液 (5 mg Sr²⁺/l) をそれぞれ正確に 0, 0.1, 0.5, 1, 5 ml ずつ加える。水を標線まで加えて検量線用溶液 (0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 mg Sr²⁺/l) とする。ICP 発光分光分析計を用い、検量線用溶液および測定試料用溶液中 Sr 発光強度 (波長: 407.771 nm) を測定する。検量線から測定試料用溶液の Sr 濃度 (mg Sr²⁺/l) を求めることにより試料水中の Sr 量 W₂ (mg) を求める。

② 原子吸光分析法：試料 2 l に Ca 担体溶液²²⁾ を 1 ml 加える。Na₂CO₃ 10 g を加え、加熱沸騰させる。放冷し沈殿が完全に沈降するまで静置する。グラスフィルター (1 G 4) を用いて沈殿を吸引ろ別し少量の水で洗浄する。50 ml メスフラスコを置いたろ過鐘にグラスフィルターを移し、沈殿を 6 mol/l 塩酸で溶解し、吸引ろ過する。グラスフィルターを水で洗浄後、水を加えて 50 ml とする。この溶液を 10 ml メスフラスコ 4 個に 5 ml ずつ分取し、次に Sr 担体溶液 (10 mg Sr²⁺/l) をそれぞれ 0, 1, 2, 3 ml ずつ加え、水で 10 ml とする。原子吸光分析計を用いて標準添加法により Sr 量 W₂ (mg) を求める²³⁾。

【注解】

1) Fe-Y 混合担体溶液とし、Fe に微量のイットリウム (Y) 担体を加える理由は、極微量の⁹⁰Y は水酸化鉄 (III) に共沈するが、より確実に⁹⁰Y を沈殿させるためである。

2) HCl・HNO₃ (3:1) の混合液

3) 樹脂は、Dowex 50 W-X 8 相当品を用いる。新しい樹脂または使用済み樹脂は、次の方法によりコンディショニングを行ったのち、試験に用いる。樹脂をピーカーに入れ、5 倍容量の水を加え十分かくはん後、傾斜法により上清と細粉を除く (パッチ法)。この操作を数回繰り返す。次に、それぞれ樹脂の 5 倍容量の液を用いて、1 mol/l HCl で 2 回、水で 2 回、1 mol/l NaOH で 2 回の順でパッチ法により樹脂のコンディショニングを行う。最後に、上清の pH が 7 程度になるまで樹脂を水洗し、保存する。

4) 本法において、分析の目的によっては試料量を 1~10 l 相当量で測定することも可能である。その際、用いる試薬量などのサイズを変えずに分析できるが、試料量に応じて飲料水の定量下限値が低下する。すなわち、試料量 1 l の場合の定量下限値は、0.01~0.04 Bq/l 程度、10 l の場合は、0.004 Bq/l 程度である。

5) 上清に Na₂CO₃ 飽和溶液を滴下し、白濁が生じないことを確認する。白濁が生じたときは、Na₂CO₃ を加え操作を繰り返す。

6) 上清は、放射性セシウムの試験に使用できる。

7) BCG 試験紙を使用する (黄色→青緑色)。

8) 600℃ にするのは、シュウ酸ストロンチウム、シュウ酸カルシウムを炭酸塩に変えるためである。これらのシュウ酸塩は、460~600℃ で分解して炭酸塩となる。

9) 二酸化炭素が含まれていない未開封のアンモニア水を使用する。

10) 炭酸イオンが含まれていると、Sr の一部が沈殿に混入し、回収率が低下する。

11) フェノールフタレイン溶液を使用した場合 pH 8 が確認できる。

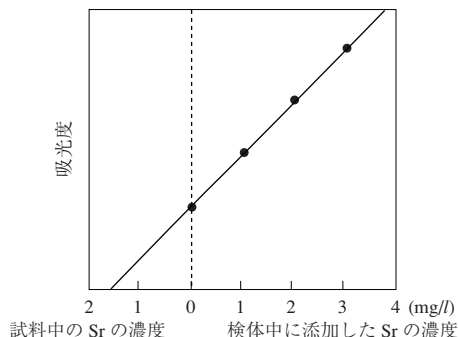


図 I 標準添加法によるストロンチウムの定量

12) 沈殿は、グラスフィルター上でそのまま保存する。

13) 回収率の補正が行えないので、試料の損失がないよう注意する。また、⁹⁰Y の半減期が 64.10 時間であるので、分離 (t₂) から測定 (t₃) までを迅速に行う。

14) 2 週間以上放置することにより、⁹⁰Sr とその子孫核種⁹⁰Y は放射平衡 (97% 以上) に達する。沈殿を HCl に溶かして 2 週間以上保存してもよい。

15) 炭酸イオンが含まれていると、Sr の一部が沈殿に混入し、測定値が真の放射能値より高くなる。

16) 2 週間以上放置することにより、ふたたび⁹⁰Y のミルキングを行うことができる。

17) ろ紙上に褐色の鉄 (III) イオンが認められなくなるまで、温 2 mol/l HCl で十分洗浄する。

18) 混入している⁹⁰Sr を除くための操作である。

19) この溶液にはすでに一定量の鉄 (III) を含んでいる。したがって、ここでの沈殿操作は、前記の沈殿操作から Fe-Y 担体溶液 5 ml の添加を除き、以下同様の操作を行う。

20) 分離した⁹⁰Y は、その半減期 64.10 時間で減衰していることを確認するため、2 日おきに測定を行って減衰曲線が⁹⁰Y のそれと一致するかを確かめる。一致しない場合は⁹⁰Y のミルキングをやり直す。

21) Sr の回収率を求めるために行う。

22) 試薬に不純物として Sr が含まれていることがあるので、試薬ブランクをはかり差し引くか、または試薬を精製する。

23) 図 I のように、添加した Sr 濃度に対して吸光度をプロットする。測定点を結び、外挿して濃度軸との交点を読み、Sr 濃度を求め、希釈率から Sr 量を算出する。

文 献

1) 木村敏正ら：イオン交換樹脂を用いる環境試料中放射性ストロンチウムの分析法，第 19 回放射能調査研究成果論文抄録集，p. 151 (1977)

2) 牛 乳

(1) β線測定による定量¹⁾

試料を灰化したのち Sr をイオン交換法により精製し、⁹⁰Sr の壊変 (子孫) 核種⁹⁰Y からの β線を測定する。

【試 薬】 2.5.4 1) (1) 【試薬】 に同じ

【装 置】 2.5.4 1) (1) 【装置】 に同じ

【灰化試料の調製】 牛乳 2 l をピーカーにはかりとり、重量既知の磁製皿に少量ずつ移し入れ、ガスコンロ上で蒸発

乾固したのち、徐々に温度を上げて炭化する。炭化物を磁製皿の中で砕いたのち、電気炉中で 450℃ で灰化し、デシケーター中で放冷したのち、その重量を測定し、灰分を次式により求める²⁾。

$$\text{灰分(g/l)} = \frac{W_A}{V_S}$$

W_A : 灰化試料重量(g)

V_S : 生試料容量(l)

〔試験操作〕 Sr の分離：牛乳 1 l 相当の灰試料をピーカーにはかりとり、水で湿らしたのち Sr 担体溶液 5 ml と王水を加えて時計皿で覆い、ホットプレート上で蒸発乾固する。灰化が十分でないときは、 HNO_3 を加えて加熱分解、蒸発乾固を繰り返す。6 mol/l HCl 100~300 ml を加えてホットプレート上で 1 時間加熱する。残さをろ紙(5C)を用いてろ別し、温水で洗浄する。ろ液と洗液を合わせ、水を加えて全量を 700 ml にする。以下 2.5.4 1) (1) 〔試験操作〕に従って操作する。

スカベンジ：2.5.4 1) (1) 〔試験操作〕と同じ

Sr 回収率の測定：2.5.4 1) (1) 〔試験操作〕と同じ

^{90}Y のミルキング：2.5.4 1) (1) 〔試験操作〕と同じ

測定：2.5.4 1) (1) 〔試験操作〕と同じ

計算：2.5.4 1) (1) 〔試験操作〕と同じ。ただし、 A_{Sr} 、 ΔA_{Sr} ：試験に供した試料中の ^{90}Sr の放射能濃度およびその統計誤差(Bq/l)

計数効率 ϵ の求め方：2.5.4 1) (1) 〔試験操作〕と同じ。

Sr の定量：灰化試料 1 g をピーカーにはかりとり、水で湿したのち硝酸 15 ml を加えて時計皿で覆い、ホットプレート上で蒸発乾固する。 HNO_3 10 ml を加え再度蒸発乾固する。6 mol/l HCl 20 ml を加えホットプレート上で蒸発乾固する。6 mol/l 塩酸 30 ml を加えホットプレート上で加熱し、放冷したのち、残さをろ紙(5C)を用いてろ別し、温水で洗浄する。ろ液と洗液を合わせ、100 ml メスフラスコに受ける。水を加え 100 ml とする。以下 2.5.4 1) (1) 〔試験操作〕① ICP 発光分光分析法、② 原子吸光分析法と同じ

〔注解〕 _____

1) 灰化しないで、弱酸性として除タンパク質を行ったのち分析するか、イオン交換樹脂により直接 ^{90}Y を分離する方法もある(文献 1)。

2) 灰分は、通常 7 g/l 程度

文 献

1) WHO: Methods of Radiochemical Analysis, vol. 77, p. 74 (1966)

3) 農作物・海産物

(1) β 線測定による定量

試料を灰化したのち Sr をイオン交換法により分離し、 ^{90}Sr の壊変(子孫)核種 ^{90}Y からの β 線を測定する。

〔試薬〕 2.5.4 1) (1) 〔試薬〕と同じ

〔装置〕 2.5.4 1) (1) 〔装置〕と同じ

〔灰化試料の調製〕¹⁾ 生試料 2 kg 程度を水で手早く洗

い²⁾、付着している砂などを取り除く。ざるに入れて水を切り、ろ紙で押えて試料に付着している水を除く。重量既知の磁製皿にはかりとり、熱風乾燥器中で乾燥したのち、直火で加熱し炭化する。炭化物を磁製皿の中で砕いたのち電気炉中で 450℃ で灰化し、デシケーター中で放冷したのち、その重量を測定し、灰分を次式により求める。

$$\text{灰分(\%)} = W_A \times \frac{100}{V_S}$$

W_A : 灰化試料重量(g)

V_S : 生試料重量(g)

〔試験操作〕 Sr の分離：生試料 1 kg 相当の灰化試料をピーカーにはかりとり、2.5.4 1) (1) 〔試験操作〕に従って操作する。

スカベンジ：2.5.4 1) (1) 〔試験操作〕と同じ

Sr 回収率の測定：2.5.4 1) (1) 〔試験操作〕と同じ

^{90}Y のミルキング：2.5.4 1) (1) 〔試験操作〕と同じ

測定：2.5.4 1) (1) 〔試験操作〕と同じ

計算：2.5.4 1) (1) 〔試験操作〕と同じ。ただし、 A_{Sr} 、 ΔA_{Sr} ：試験に供した試料中の ^{90}Sr 放射能濃度およびその統計誤差(Bq/kg)

計数効率 ϵ の求め方：2.5.4 1) (1) 〔試験操作〕と同じ

Sr の定量：2.5.4 1) (1) 〔試験操作〕と同じ

〔注解〕 _____

1) 灰分(%)は、ほうれんそう 1.6、だいこん 0.6、玄米 1.3、精白米 0.6、よもぎ 2.2、海産物 1~5 程度。

2) 穀物は、水洗いをせず、乾燥、灰化、炭化を行う。

2.5.5 ヨウ素 131 (^{131}I)

ヨウ素 131 は、核爆発実験に由来する核分裂生成物の中で比較的短い半減期(半減期 8.02 日)の β^- 壊変核種[β^- 線(最大エネルギー 0.606 MeV ほか)および γ 線(0.364 MeV ほか)を放出する]であるが、生成量が多いことから、環境汚染を考える際に重要な核種である。放射性ヨウ素のうち ^{129}I (半減期 1.57×10^7 年、 β^- 壊変)は、現在の濃度レベルが低いため特殊な試験方法にたよるざるを得ないことから¹⁾、本試験法の対象から除く。ここでは、放射性ヨウ素のうちで、公衆に対する曝露が最も問題となる ^{131}I を対象とし²⁾、牛乳、農作物(主として葉菜)および海産物(主として海藻)の試験法を示す³⁾。

〔注解〕 _____

1) 原子炉を利用する中性子放射化分析法が一般的である。

2) 牛乳や葉菜類から人体に侵入した ^{131}I は、甲状腺に蓄積して被曝をもたらす。

3) 飲料水の試験法は、 γ 線測定による試験法を示す。定量下限値は、0.2 Bq/l 程度。牛乳の試験法は、 β 線測定による定量法と γ 線測定による定量法を示し、これらの定量下限値は、前者が 0.01 Bq/l 程度、後者が 0.2 Bq/l 程度。また、農作物および海産物の試験法は、 γ 線測定による定量法のみを示す。定量下限値は 0.4 Bq/kg 程度

β 線測定による定量法は、試料中に ^{131}I 以外の放射性ヨウ素同位体が共存しても、これらを区別できないため、これら核種

の全放射能を¹³¹Iとして表示することとした。

文 献

- 1) 文部科学省放射能測定法シリーズ4「放射性ヨウ素分析法」, 平成8年改訂2版(1996)
- 2) 文部科学省放射能測定法シリーズ24「緊急時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための試料前処理法」, 平成4年(1992)

1) 飲料水

(1) γ 線測定による定量

試料をそのまま容器に入れ, γ 線スペクトロメーターで測定する。

〔装置および器具〕① マリネリ容器¹⁾

② γ 線スペクトロメーター

〔試験操作〕試料2 lをメスシリンダーで正確にはかり, マリネリ容器に移し入れ, NaCl 6 gを加えて²⁾十分かくはんして測定試料とし, 1.4.3(1)に従って γ 線放射能の測定および計算を行う。

〔注解〕

- 1) 1.4.3(1)および2.5.2.1(1)を参照
- 2) 飲料水および原水などに溶解して, ¹³¹Iが容器壁に吸着することを防止するために用いる。

2) 牛 乳

(1) β 線測定による定量¹⁾

ヨウ素を, 陰イオン交換樹脂により分離濃縮したのち²⁾, 液-液抽出法により精製し, PdI₂として回収し, ヨウ素からの β 線を測定する。

〔試 薬〕① ¹³¹I標準溶液: 数百 dpm/ml 程度

② I担体溶液(10 mg I⁻/ml): KI 16.54 gを水に溶かし, 全量を500 mlにする。

③ NaHSO₃溶液: NaHSO₃ 1 gを水に溶かし, 全量を10 mlとする。用時調製

④ NaClO溶液: 残留塩素5~6%

⑤ PdCl₂溶液(10 mg Pd/ml): PdCl₂ 1.7 gを1 mol/l HCl 10 mlに加熱しながら溶かし, 水を加えて全量を100 mlにしたのち, ろ紙(5 B)を用いてろ過する。

⑥ キシレン³⁾

⑦ 陰イオン交換樹脂カラム: コンディショニングを行った強塩基性イオン交換樹脂(50~100 mesh)⁴⁾を内径2 cmのクロマトグラフィー用カラムに, 高さ10 cmとなるように詰める。使用直前に, 1 mol/l HCl 50 ml, 水50 mlを順次カラムに流す。

〔装 置〕① 乾燥器

② 低バックグラウンド β 線計数装置

〔試験操作〕ヨウ素の分離: 採取直後の試料4 lにホルマリン80 mlとI担体溶液2 mlを加えて混合する⁵⁾。この試料溶液を, 陰イオン交換樹脂カラムに30 ml/minで流す⁶⁾。次に樹脂をピーカーに移し熱水300 mlを加えてかくはんする。樹脂が沈降したのち傾斜法により上清を除

く。この操作をさらに3回繰り返す⁷⁾。NaClO溶液100 mlを加え5分間かくはんしたのち, 樹脂をグラスフィルター(G 3)を用いてろ別する。NaClO溶液を用いる操作をさらに1回繰り返したのち樹脂は捨てる⁸⁾。2回の操作で得られたる液を合わせた溶液にかくはんしながら14 mol/l HNO₃ 40 mlを少量ずつ加える⁹⁾。溶液を分液漏斗に移し, 少量の水でピーカーを洗い, 洗液を分液漏斗に移す。水層にキシレン100 mlおよび塩酸ヒドロキシルアミン2 gを加え, 2分間振とうしたのち¹⁰⁾静置する。水層は別の分液漏斗に移し, 水層にキシレン100 mlと塩酸ヒドロキシルアミン1 gを加え, 2分間振とうしたのち静置する。水層は捨て, キシレン層を先のキシレン層に加える。合わせたキシレン層に水50 mlおよびNaHSO₃溶液5滴を加え, 2分間振とうしたのち¹¹⁾静置する。水層はピーカーに移しキシレン層は捨てる。水層に12 mol/l HCl 1 mlおよびPdCl₂溶液10 mlを加え3分間かくはんしたのち, 静置する。分離型フィルターとろ紙(5 C)を用いて吸引ろ過する。ろ紙上の沈殿を少量の水で洗浄したのち, ろ紙ごと乾燥器で乾燥する¹²⁾。デシケーター中で放冷したのち重量をはかり, 式(1)によりヨウ素の回収率を求め, 測定試料とする。

$$Y = \frac{W_2}{W_1} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

Y : ヨウ素の回収率(%)

W₁ : 加えた担体ヨウ素の量(mg)

W₂ : 回収されたヨウ素の量(mg)

測 定: 1.4.2(1)〔試験操作〕に従って放射能を測定する。

計 算: バックグラウンドを差し引いて¹³¹Iの計数率($n_1 \pm \Delta n_1$)を求め, 式(2)から試料中の¹³¹Iの放射能濃度($A_1 \pm \Delta A_1$)を算出する。

$$A_1 \pm \Delta A_1 = (n_1 \pm \Delta n_1) \times \frac{100}{\epsilon} \times \frac{1}{60} \times \frac{100}{Y} \times \frac{1}{W} \dots\dots(2)$$

A₁, ΔA_1 : 試験に供した牛乳の¹³¹Iの放射能濃度およびその統計誤差(Bq/l)

n₁, Δn_1 : ¹³¹Iの計数率およびその統計誤差(cpm)

ϵ : ¹³¹Iの計数効率(%)¹³⁾

Y : ヨウ素の回収率(%)

W : 試験に供した試料の量(l, kg)

計数効率 ϵ の求め方: ピーカー6個にI担体溶液0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.5 mlをそれぞれとり, ¹³¹I標準溶液の一定量(10 Bq/ml程度)を加えたのち, PdCl₂溶液10 mlをそれぞれに加え, 生じた沈殿を分離型フィルターとろ紙(5 C)を用いて吸引ろ過する。ろ紙上の沈殿を少量の水で洗浄したのち, ろ紙ごと乾燥器で乾燥する。デシケーター中で放冷したのち重量をはかり, 式(1)によりヨウ素の回収率を求める。計数効率を縦軸, PdI₂の重量を横軸とし, データをプロットして, PdI₂重量¹⁴⁾と計数効率の関係を求める¹³⁾。

〔注解〕

1) β 線測定による定量法は, 試料中に¹³¹I以外の放射性ヨウ素同位体が共存しても, これらを区別できないため, 本試験法ではこれら核種の全放射能を¹³¹Iとして表示することとした。

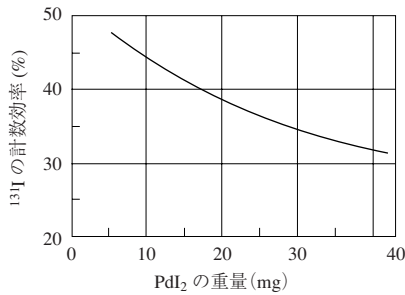


図 I ¹³¹I の計数効率と PdI₂ 重量の関係

2) 牛乳中の¹³¹I はほとんど遊離の無機イオンとして存在している(文献 1)。通常、ヨウ素の化学収率は 90~95% である(文献 2)。

3) キシレンのほかにトルエン、ヘキサン、シクロヘキサンを用いることができる。

4) 樹脂は、Dowex 1×8 相当品を用いる。新しい樹脂または使用済みの樹脂は、次の方法によりコンディショニングを行ったのち、試験に用いる。樹脂を入れたビーカーに、5 倍容量の水を加え十分かくはんしたのち、傾斜法により上清と細粉を除く(バッチ法)。この操作を数回繰り返す。次に、それぞれ樹脂の 5 倍容量の液を用いて、1 mol/l HCl で 2 回、水で 2 回、1 mol/l NaOH で 2 回、水で 2 回、1 mol/l HCl で 2 回の順で、バッチ法により樹脂のコンディショニングを行う。最後に、上清の pH が 2 程度になるまで樹脂を水洗し、保存する。

5) 原乳の試験を行うときは、この操作を原乳採取現場で行ったのち、試料を実験室へ持ち運び、以後の操作を行う。市販乳のときはホルマリンを加えない。

6) 試料が二層に分離しているときは、まず下層をカラムに流す。その後、残った上層に等量の熱水を加えよく混合したのち、カラムに流す。

7) 3 回の洗浄でほとんど透明になるが、透明になるまで洗浄を繰り返す。

8) ヨウ素が溶離すると、イオン交換樹脂は淡黄色になる。ヨウ素が残っているときは、NaClO 溶液による溶離操作を繰り返す。

9) HNO₃ の滴下は、発泡による損失に注意しながらよくかき混ぜる。発泡しなくなると、溶液は無色になる。なお、溶液に気体が残存すると、抽出操作中に分液漏斗の内圧が高くなることもあるので気体を十分追い出しておく。

10) ヨウ素は、水層からキシレン層へ抽出される。このときキシレン層は赤紫色に変わる。キシレン層が変色しない場合は、塩酸ヒドロキシルアミン量が不足しているため、追加すること。なお、抽出溶媒の種類によって色調が異なることがある。たとえば、ヘキサンなどの炭化水素系溶媒では鮮やかなピンク色になる。

11) ヨウ素は、キシレン層から水層へ抽出され、キシレン層は無色になる。

12) 110℃ で 2 時間乾燥する。

13) 図 I に例示する。

14) PdI₂ の沈殿は吸湿性が高いので、デシケーターから取り出したら直ちに重量を測定すること

文 献

- 1) Murthy, G.K. *et al.*: J. Dairy Sci., 45, 1066(1962)
- 2) 亀谷勝昭, 河上一美: 衛生試験所報告, 94, 59(1976)

(2) γ線測定による定量

試料をそのまま容器に入れ、γ線スペクトロメーターで測定する。

【装置および器具】① マリネリ容器¹⁾

② γ線スペクトロメーター

【試験操作】試料 2 l 程度を重量既知のマリネリ容器にはかり入れ²⁾、1.4.3(1)に従って測定および計算を行う。

【注解】

1) 1.4.3(1)および 2.5.2 1) (1) 参照

2) 試料が腐敗するおそれのあるときは、ホルマリンを 20 ml/l になるように加える。

3) 農作物・海産物

(1) γ線測定による定量

試料を流動液とし、γ線スペクトロメーターで測定する。

【試薬】① オクタノール

【装置および器具】① ホモジナイザー：家庭用ミキサーでもよいが、時間がかかり発熱するので、より大型のものが望ましい。

② マリネリ容器¹⁾

③ γ線スペクトロメーター

【試験操作】試料の調製：生試料 3 kg 程度を水で手早く洗い、付着している土などを取り除く。ざるに入れて水を切り、ろ紙で押さえて試料に付着している水を取り除く。その 2.5 kg をホモジナイザーにとりオクタノール 5 滴を加え²⁾、十分かき混ぜて均質な流動液とする³⁾。

測定および計算：流動液とした試料 2 l 程度を重量既知のマリネリ容器にはかり入れ、1.4.3(1)に従って測定および計算を行う。

【注解】

1) 1.4.3(1)および 2.5.2 1) (1) 参照

2) 泡が消えにくい場合があるので、消泡剤を加える。

3) 数日間保存するときは、ホルマリン 2 ml を加える。

2.5.6 セシウム 137 (¹³⁷Cs)

セシウム 137 は、核爆発実験などに由来する核分裂生成物のうち、長半減期(30.0 年)の β-壊変核種であり、子孫(壊変)核種バリウム-137 m (^{137m}Ba)(半減期 2.55 分)との間に放射平衡が形成される。したがって、¹³⁷Cs の β-線(最大エネルギー 0.514 MeV ほか)に加えて ^{137m}Ba の γ 線(0.662 MeV)が長期間放出されることから、長期にわたる環境汚染を考える際に重要な放射性核種である。ここでは、飲料水、牛乳、農作物および海産物の試験法を示す¹⁾。

【注解】

1) γ線測定法による定量下限値は、飲料水で 0.02 Bq/l 程度、牛乳、農作物および海産物で 0.2 Bq/kg 生程度である。

文 献

- 1) 文部科学省放射能測定法シリーズ 3「放射性セシウム分析

法], 昭和 51 年改訂版(1976)

- 2) 文部科学省放射能測定法シリーズ 24「緊急時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための試料前処理法」, 平成 4 年(1992)

1) 飲料水

(1) γ 線測定による定量

試料中の Cs をリンモリブデン酸塩として分離したのち, ^{137}Cs の子孫核種 $^{137\text{m}}\text{Ba}$ の γ 線を測定する。

【試薬】① Cs担体溶液(10mg Cs⁺/ml) : CsCl 1.267g を水に溶かし, 全量を 100 ml にする。

② リンモリブデン酸アンモニウム

【装置】① 測定容器¹⁾

② γ 線スペクトロメーター

【試験操作】試料 10 l に, Cs 担体溶液 2 ml を加えかくはんしたのち²⁾, リンモリブデン酸アンモニウム 10 g を加え, 20 分間スターラーでかくはんする。沈殿が完全に沈降するまで静置し, 上清を傾斜法により除いたのち, 沈殿をろ紙(5 B)を用いてろ別し³⁾, ろ液は捨てる。沈殿を 0.2 mol/l HNO₃ で洗浄し, 洗液は捨てる。沈殿を測定容器に移し入れ⁴⁾, 1.4.3(1)に従って測定および計算を行う。

【注解】

1) たとえば, U-8 容器と呼ばれる容積 100 ml のプラスチック製容器(たとえば, スチロール製など)が広く用いられる(1.4.3(1)参照)。

2) 5 l のビーカー 2 個を用いて行うとよい。

3) 分離型フィルターを用いて, 吸引ろ過を行う。

4) ろ紙ごと移し入れる。

2) 牛乳

(1) γ 線測定による定量¹⁾

試料を灰化し, γ 線スペクトロメーターで測定する。

【装置および器具】① 測定容器²⁾

② γ 線スペクトロメーター

【灰化試料の調製】³⁾ 牛乳 20 l⁴⁾ をビーカーにはかりとり, それを重量既知の磁製皿に少量ずつ移し入れ, ガスコンロ上で蒸発乾固したのち, 徐々に温度を上げて炭化する。炭化物を磁製皿の中で砕いたのち, 電気炉中で 450℃ で約 15 時間灰化し, デシケーター中で放冷したのち, その重量を測定し, 灰分を次式により求める。

$$\text{灰分(g/l)} = \frac{W_A}{V_S}$$

W_A : 灰化試料重量(g)

V_S : 生試料容量(l)

【試験操作】灰化試料 100 g 程度⁵⁾ を重量既知の測定容器にはかり入れ, 1.4.3(1)に従って測定および計算を行う。

【注解】

1) 十分量の試料が確保できないとき, または, 緊急に結果が必要なときは牛乳 2 l 程度を直接マリネリ容器にはかり入れ測定する方法もある(文献 1)。

2) たとえば, U-8 容器と呼ばれる容積 100 ml のプラスチック製容器(たとえば, スチロール製など)が広く用いられる

[1.4.3(1)参照]。試料をそのまま容器に入れ, γ 線スペクトロメーターで測定する。

3) 灰分は, 通常 7 g/l 程度である。

4) 試料の腐敗防止に, ホルマリンを 20 ml/l になるように加え, 低温保存が望ましい。

5) 100 ml 測定容器の場合, 用いる灰試料は 70 g 程度が目安になる。

文 献

- 1) 文部科学省放射能測定法シリーズ 24「緊急時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための試料前処理法」, 平成 4 年(1992)

3) 農作物・海産物

(1) γ 線測定による定量¹⁾

試料を灰化し, γ 線スペクトロメーターで測定する。

【装置および器具】① 熱風乾燥器

② 測定容器²⁾

③ γ 線スペクトロメーター

【灰化試料の調製】³⁾ 生試料 10 kg 程度を水で手早く洗い⁴⁾, 付着している砂などを取り除く。ざるに入れて水を切り, ろ紙で押えて試料に付着している水を除く。重量既知の磁製皿にはかりとり, 熱風乾燥器中で乾燥したのち, 直火で加熱し炭化する。炭化物を磁製皿の中で砕いたのち電気炉中で 450℃ で灰化し, デシケーター中で放冷したのち, その重量を測定し, 灰分を次式により求める。

$$\text{灰分(\%)} = \frac{W_A \times 100}{W_S}$$

W_A : 灰化試料重量(g)

W_S : 生試料重量(g)

【試験操作】灰化試料 100 g 程度⁵⁾ を重量既知の測定容器にはかり入れ, 1.4.3(1)に従って測定および計算を行う。

【注解】

1) 十分量の試料が確保できないとき, または, 緊急に結果が必要なときは生試料 2 kg 程度を細分し, 直接マリネリ容器にはかり入れ測定する方法もある(文献 1)。

2) たとえば, U-8 容器と呼ばれる容積 100 ml のプラスチック製容器(たとえば, スチロール製など)が広く用いられる(1.4.3(1)参照)。

3) 農作物の灰分率(%)は, ほうれんそう; 1.6, だいこん; 0.6, 玄米; 1.3, 精白米; 0.6, よもぎ; 2.2, 海産物; 1~5 程度。

4) 穀物は, 水洗いをせず, 乾燥, 灰化, 炭化を行う。

5) 100 ml 測定容器の場合, 用いる灰試料は 70 g 程度が目安となる。

文 献

- 1) 文部科学省放射能測定法シリーズ 24「緊急時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための試料前処理法」, 平成 4 年(1992)

2.5.7 ラドン 222 (^{222}Rn)

ヒトの住む環境にはさまざまな天然放射性核種が存在するが, それによる被曝線量の面から ^{222}Rn は大きな意味を

持っている。国連科学委員会報告書(UNSCEAR 2000)によると ^{222}Rn (半減期 3.824 日)とその短寿命崩壊生成物による世界の 1 人当たりの年実効線量は 1.26 mSv で自然放射線による年実効線量全体(2.4 mSv)の 50%以上を占める¹⁾。 ^{222}Rn および ^{226}Ra が属するウラン系列の親核種である ^{238}U は土壤中に広く分布している。このため、その崩壊生成物である ^{222}Rn が地下水に含まれる可能性は高い。ヒトが生活するうえで欠かせない水道水は河川水のほかに深井戸、浅井戸、湧水などの地下水を原水として使用する状況にある。さらに直接飲用あるいは生活用水として地下水を利用している状況もある。したがって、地下水を風呂、シャワー、洗濯、炊事などに利用する場合には地下水に含まれる ^{222}Rn が空気中に移行、拡散することにより肺吸入被曝線源となりうる。さらに最近ではエアコンなどの設置を考慮して、建物の密閉度が良くなり、換気が少なくなったために、室内で、空気層に移行した ^{222}Rn による被曝の可能性は大きくなっている。しかし被曝線源とは別の観点から、地下水に含まれる ^{222}Rn は温泉の基準項目の一つとなっており、ラドン温泉として利用されている。水中の ^{222}Rn 濃度を求める方法として、IM 泉効法²⁾、トルエン抽出による液体シンチレーション法³⁾、非水溶性シンチレーターを用いた直接液体シンチレーション法⁴⁾、パルス型電離箱式ラドンモニタ法⁵⁾、などがある。ここでは、飲料水中の ^{222}Rn のトルエン抽出による低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置を用いる方法を示す。

【注解】

1) 自然放射線による被曝の全世界平均 (UNSCEAR 2000; 附属書 B の表 31)
年実効線量(mSv) 合計: 2.4
(被曝源の内訳)

宇宙線と生成核種の合計	: 0.39
屋外と屋内の合計	: 0.48
吸入被曝	: 1.26 (うち ^{222}Rn は 1.15)
食品摂取による被曝	: 0.29

2) 試料を測定容器内に一定量採取したのち、振とうすることにより容器内の空気層に ^{222}Rn を移行させ、 ^{222}Rn およびその崩壊核種による電離電流を箔検電器により測定する方法である。他の測定方法より測定値が高くなる場合が多いといわれている (文献 1)。

3) ^{222}Rn がトルエンなどの有機溶媒に溶けやすいことを利用して、試料水から、トルエンなどに抽出し、放射平衡に達したあと液体シンチレーションカウンターで測定する方法である (文献 1, 2)。

4) 非水溶性シンチレーターを用いて試料水を測定バイアルの中で直接抽出し、液体シンチレーションカウンターにより測定する方法である。抽出法に比べ検出限界値は高くなるが、簡便に測定できる (文献 3)。

5) バブリングすることにより、試料水中の ^{222}Rn を空気層に追い出し、空気層をパルス型電離箱式ラドンモニタに導入することにより測定する方法である (文献 4)。

文 献

- 1) 環境省自然環境局: 鉱泉分析法指針 (2002)
- 2) Yasuoka, Y. *et al.*: *Radioisotopes*, 53, 123-131 (2004)
- 3) 米国材料試験法協会: D 5072-98 Standard Test Method

for Radon in Drinking Water (1999)

- 4) 石川徹夫ら: *Radioisotopes*, 53, 133-140 (2004)

1) 飲料水

(1) α 線・ β 線測定による定量(低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置による方法)¹⁾

試料中に含まれる ^{222}Rn をトルエン抽出したのち、 ^{222}Rn およびその子孫核種 (^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Po) の α 線と β 線を低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置で測定する²⁾。なお本定量法は二酸化炭素などを含む試料水には使用器具の破損などが考えられ、危険なので適用できない。

【試薬】① トルエン(液体シンチレーションカウンター用)

② 液体シンチレーター³⁾: 2,5-ジフェニルオキサゾール(PPO)および 1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサゾリル)]ベンゼン(POPOP)をおのおの 4g/l, 0.1g/l トルエン溶液となるように溶解する。

【装置および器具】① 測定バイアル: 低カリガラス製測定用バイアル(24 ml)⁴⁾

② 1l 分液漏斗 2 個(図 2.5.7-1)⁵⁾

③ 漏斗(径 7 cm) およびシリコンチューブ(径 8 mm, 長さ 1 m)

④ 洗浄瓶

⑤ 温度計

⑥ 低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置

【試験操作】飲料水の採取: ^{222}Rn は希ガスであるために散逸しやすいことから試料はできる限り揺り動かさないなど静かに取り扱う。

図 2.5.7-1 に示す分液漏斗 2 個を用いて採取する。蛇口

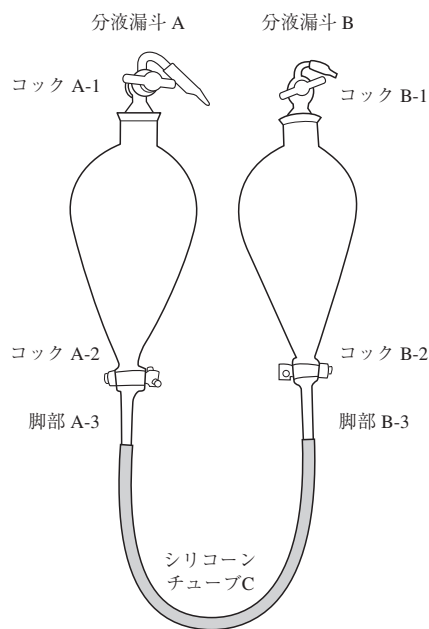


図 2.5.7-1

もしくは試料容器の口から、一端に漏斗を付けたシリコンチューブ(あまり長いと途中 ^{222}Rn が散逸するおそれがあるから通常は1 mを限度とする)の漏斗を試料の出口に当て、気泡が入らない状態で試料が自然にシリコンチューブ内を流下してくるのを確かめ、しばらく流してから、他端を1 lの標線をつけた、前もって重さ(W_1)のはかっている分液漏斗(A)の底まで上部コック(A-1)から入れ、静かに流入させる。しばらくオーバーフローさせたのち、1 lの標線目盛りの所まで下部のコック(A-2)を開いて試料水を静かに捨てる(同時に下部コック内の空気は除かれる)。分液漏斗についた水をぬぐい、脚部にも試料水が残らないように取り除き、重さをはかる(W_2)。 $W_2 - W_1$ を試料量とする。体積当たりの ^{222}Rn 濃度が必要な場合は別途比重を測定し換算する。同時に採水時刻と採水時の水温を記録する⁶⁾。なお、試料が大量に得られる場合は分液漏斗が入る大きさのバットを用意し、パイプなどを使い、気泡が入らない状態でバットに試料水をしばらく受け、静かに両コックを解放した分液漏斗を沈めて、採取してもよい。

抽出操作: ① ただちに液体シンチレーター(一定容量たとえば25.0~30.0 ml)をとる。野外で採取する場合、直射太陽光線を当てないように十分注意する)を加えコックを閉めて3分間激しく振とうする。

② 分液漏斗Aを上下逆にし、脚部A-3に洗浄瓶を使って蒸留水を満たす。

③ シリコンチューブCを脚部A-3に接続しA-3と同様に、かつA-3、Cに空気が残らないように蒸留水を満たす。

④ 分液漏斗Bに約1 lの蒸留水を入れ、分液漏斗Aと同様にコックB-2の空気を抜き、さらに上下逆にして脚部B-3にもA-3と同様に蒸留水を満たす。

⑤ A-3、C、B-3に空気が残らないように注意して、シリコンチューブCをB-3に接続する。

⑥ 分液漏斗A、Bの上下をもどして、液体シンチレーターと試料水が分離するまで放置する。

⑦ 液体シンチレーターと試料水が分離したら、分液漏斗Aを分液漏斗Bよりも高い位置におき、A-1、B-1、A-2、B-2の順にコックを開いてAからBに試料水を移動させ、同時にA-2、A-3、C、B-3、B-2に空気が残っていれば分液漏斗Bに追い出す。

⑧ 空気がなくなったら分液漏斗Aの位置を下げる。もしくは分液漏斗Bの位置を上げ、分液漏斗B内の水を分液漏斗Aに徐々に移動させる。

⑨ ⑧の操作により分液漏斗A内の水面は上昇し、分離した液体シンチレーターはA-1のコックを通り細く加工したテフロンチューブから押し出される。

⑩ テフロンチューブの先をバイアルの底につけ、静かに液体シンチレーターを受ける。

⑪ 液体シンチレーターを分離したあと、上部コックA-1を除いて温度計を入れ、試料水の温度を記録する。

⑫ バイアルに集めた液体シンチレーター量を物差しではかり回収量をできるだけ正確に求める。液体シンチレーターは22 mlになるように回収量の少ないときは加え、測

定のジオメトリーを一定にする。このとき水が混じっていると測定の際にクエンチングを起こす原因となるから液体シンチレーター採取は水層をとらないよう注意深く行う。もし底部に水滴を認めたらガラス管を細く引き伸ばしたスポイトで水滴を取り除く。

測定: トルエン抽出した ^{222}Rn は3時間10分後に崩壊生成物と放射平衡に達し、以後3.825日の ^{222}Rn の半減期に従って減衰する⁷⁾。したがって測定は、放射平衡に達するのを待って積分計数法を用いて行う。

すなわち、独立した三つのチャンネルのウィンドウ幅を50 keV $\sim\infty$ 、75 keV $\sim\infty$ 、100 keV $\sim\infty$ に設定する。試料の測定をする前に測定バイアルに液体シンチレーター22 mlを入れて、まず3チャンネルにつきバックグラウンド計数率 B_1 、 B_2 、 B_3 (cpm)を求めておく。前記の測定用試験溶液を3チャンネルにつき d 時間測定し、それぞれの計数率 A_1 、 A_2 、 A_3 (cpm)を求め(測定時刻を記録し、採水よりの経過時間 t を計算しておく)、これよりバックグラウンド計数率 B_1 、 B_2 、 B_3 を差し引き、正味の計数率 C_1 、 C_2 、 C_3 (cpm)とする。次いで各チャンネルのウィンドウ幅の下限50、75、100 keVをx軸にとり、これに対応する C_1 、 C_2 、 C_3 をプロットし、計数率をy軸として積分バイアス曲線を描き、外挿して0 keVの外挿値 N cpmを求める⁸⁾。なお、計数率AおよびBを求めるとき、スペクトルが得られる液体シンチレーションカウンターの場合はスペクトルを高エネルギー側から積分して求める。

計算: ^{222}Rn のBq数の算出⁹⁾: 上記で得られた計数率 N から次式により採水時に ^{222}Rn の壊変率 N_0 (dpm)を求める。

$$N_0(\text{dpm}) = \frac{N \cdot e^{\lambda t} \lambda d \cdot B}{5(1 - e^{-\lambda d}) \epsilon \cdot A}$$

$$^{222}\text{Rn}(\text{Bq/l}) = \frac{N_0}{60 \times C}$$

λ : ^{222}Rn の崩壊定数 $1.258 \times 10^{-4} (\text{min}^{-1})$

t : 採水から測定までの経過時間(min)

d : 測定時間(min)

$\frac{\lambda d}{1 - e^{-\lambda d}}$: 測定時間 d 中における ^{222}Rn の減衰の補

正項 ≈ 1

ϵ : 液体シンチレーションカウンターの計数効率、積分計数法を用いているため計数効率は1となる。

A: トルエンの回収率の補正值(回収したトルエン量(ml)を抽出に用いたトルエン量に換算)

B: 分離時の測定用試験溶液の温度 $t^\circ\text{C}$ における抽出容器内の水・トルエン・空気系の ^{222}Rn 分配の補正項(測定したトルエン中の ^{222}Rn 濃度から測定用試験溶液中に含まれていた ^{222}Rn 濃度を求める係数)

C: 試料水の液量の補正項($W_2 - W_1$, 1 kgに換算)

補正項Bの求め方¹⁰⁾: $t^\circ\text{C}$ におけるトルエンおよび水への ^{222}Rn の溶解度(分配係数、平衡状態における液体中の

222Rn 濃度と空気中の 222Rn 濃度の比)をそれぞれ a, b とする。また抽出容器内で、測定用試験溶液、トルエン溶液、測定用試料水空気層との間に 222Rn が分配し平衡になったとき、それぞれの中に含まれる 222Rn の濃度を y, x, x' とすると次の関数が成立する。

$$\frac{\frac{x}{V_t}}{\frac{x'}{V_a}} = a \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{\frac{y}{V_w}}{\frac{x'}{V_a}} = b \dots\dots\dots (2)$$

V_t : トルエンの容積

V_w : 測定用試料水

V_a : 空気層

(1), (2) より,

$$y = \frac{V_w}{V_t} \times \frac{b}{a} x$$

したがって、抽出前に測定用試料水 V_w に存在した 222Rn の全量は、

$$x + y + x' = x \left(1 + \frac{V_w}{V_t} \times \frac{b}{a} + \frac{V_a}{V_t} \times \frac{1}{a} \right) = Bx \dots (3)$$

で表される。

表 2.5.7-1 には全容 1100 ml の分液漏斗を用いトルエン 25 ml で抽出した場合の計算例を示した。用いた実際の状態に応じての V_w, V_t, V_a, a, b の値を式(3)に入れ B を算出する。

各温度における B の値をプロットし、中間の温度の値はグラフからよむ。水温が高い場合はトルエン中への 222Rn の分配率が高く、トルエンをバイアルに移す操作のときロスが多くなるから、分離は試験容器でできるだけ冷やしてから行う(50℃以下、気温ぐらいまで)。

この場合に栓をして放置し、冷却後栓をとりトルエンを手早く入れて抽出すれば大きな誤差にはならない。

【注解】

1) 本方法は、222Rn, 218Po, 214Po の 3 核種の α 線と、214Pb, 214Bi の 2 核種の β 線を低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置で測定する方法である [[注解] 7) 参照]。

2) 本定量法は文献 1~5 の抽出法を書きかえたものであり、本法の原理は、液体シンチレーションカウンターの積分計数法により 222Rn の絶対測定ができることに基づいている。222Rn がトルエンに極めて良く溶解する性質(0℃, 1013 hPa で 1 ml のトルエンには 18.5 ml の 222Rn が溶ける。水に対しては 0.5 ml にすぎない)に基づき、水中の 222Rn をトルエンで抽出する。222Rn はその崩壊生成物と 3 時間 10 分後にトルエン中で放射平衡に達する。蛍光剤として PPO, POPOP を加えて生じた蛍光を、液体シンチレーションカウンターで測定し、222Rn の崩壊核種による計数の増加を補正すると放射能が求められる。したがって 222Rn の抽出時刻とその水温、気温をとり、測定するまでの経過時間と測定所要時間などについて補正して 222Rn の放射能を求める。液体シンチレーションカウンターの測定値より、222Rn の崩壊数/秒が得られるので、これを Bq 数にして 222Rn 量を算出する。

3) 蛍光剤をトルエンに溶かしたものを液体シンチレーター

表 2.5.7-1 水・トルエン・空気系の補正項 B の算出

222Rn の水に対する溶解度 (ml/ml)*		t ℃ に換算	222Rn のトルエンに対する溶解度*	B
t (℃)	a	β	a	水 1000 ml (V_w) トルエン 25 ml (V_t) 空気 75 ml (V_a)系の場合
0	0.508	0.508	18.50	2.26
5	0.41	0.418	16.49	2.20
10	0.34	0.353	14.76	2.16
15	0.29	0.306	13.18	2.16
20	0.245	0.263	11.83	2.14
25	0.215	0.235	10.63	2.17
30	0.195	0.216	9.55	2.22
40	0.16	0.183	7.81	2.32
50	0.10	0.118	6.42	2.20
60	0.085	0.104	5.26	2.36

α : プレゼン吸収係数: 気体の分圧が 760 mmHg であるとき、 t ℃ の溶媒 1 ml に溶解する気体の容積 (ml) を 0℃, 760 mmHg に換算した値

β : オストワルドの溶解係数: 気体の分圧が、760 mmHg であるとき、 t ℃ の溶媒 1 ml に溶解する気体の容積 (ml) をその実験温度 (t ℃) 760 mmHg ではかった値

$$\beta = \alpha \times \frac{273+t}{273}$$

[※日本化学会編: 化学便覧, p.723, p.770, p.837, 丸善(1975)による]

と称している[1.4.2(2)[注解]4)参照]。一般にこの中に 14C, 3H などの放射性物質を溶解して測定する。液体シンチレーション測定法の特有の問題点であるクエンチング(消光作用)を起こすような不純物を含んでいないことが必要である。PPO, POPOP を通常は指定のごとくトルエンに溶かして試料に加え 222Rn を直接抽出する。市販の高濃度液体シンチレーターを用いて上記の PPO, POPOP 濃度になるようにしてもよい。

4) 低カリガラス自然計数率の低い透明度の高いものが市販されている。回収できるトルエンの量は 20 ml ぐらいまでであるが、20 ml でバイアルの肩あたりまでくる。液面までの高さは平均 40 mm であり、測定の際はトルエンを加えて 22 ml で行う。上記の液体シンチレーターを、測定用バイアルに入れ、あらかじめ実験室にて後述のような測定器の条件で自然計数率を測定しておき、測定値よりこの値を引いた値を正味の計数率とする。抽出時に加えた液体シンチレーターの一部を回収して測定することになるので、回収率の測定のため記述のごとき操作を行う。正確には重量をはかり、トルエンの密度 0.8716 を用いて容積を求めるのがよいが、高さをはかる方法で十分に目的は達せられる。低濃度の 222Rn を含む水を試料とする場合は、自然計数率を下げるために、測定用バイアルの材料を十分に検討する必要がある。たとえば、石英ガラス、テフロン、ポリエチレン、テフロンコーティングポリエチレンなどがあり、材料の特性、自然計数率、計数効率などを考慮して選択する。

5) 前もって上部のコックを図 I のようなコックにかえ、テフロンチューブの一端を細く加工してはめておく。図 2.5.7-1 のように脚部の径に合うシリコンチューブ 60 cm ほどを別途

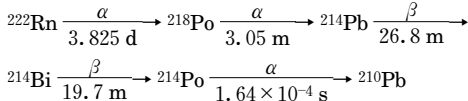


図 I

用意する。

6) ^{222}Rn の減衰基準時間、および抽出の際の水、空気、トルエン間の分配係数を計算する温度とする。なお、抽出の際の水、気温、トルエンの温度は比熱容量の大きさから水温で代表した。

7) ^{222}Rn とその崩壊生成物の間には時間がたつとともに放射平衡が成立するようになるため、図 II に示したような崩壊曲線となり、初め放射能の増加がみられる。3 時間 10 分以降は ^{222}Rn の半減期 3.825 日で減衰していく。したがって、得られるカウント数は 3 回の α 崩壊と 2 回の β 崩壊を測定しているので、この 1/5 が ^{222}Rn の測定値となる。



8) 液体シンチレーションカウンターは、主として ^3H 、 ^{14}C の測定のために用いられており専用のチャンネルがそれぞれある。このほかもう一つチャンネルがある。3 チャンネルのウィンド幅をそれぞれ 50, 75, 100 keV の下限より ∞ までの計数を行うため積分計数法と呼んでいる。なお、50, 75, 100 keV の下限より ∞ までの計数を求めるとき、スペクトルが得られる液体シンチレーションカウンターの場合はスペクトルを高エネルギー側からそれぞれの下限エネルギーまで積分する。このとき得られた外挿値 N cpm が ^{222}Rn から ^{210}Pb への壊変による α が 3 回、 β が 2 回の N dpm であるところに特色がある。つまり、次式の計数効率 $Eff=1$ であり、 ^{222}Rn の dpm は外挿値 N の 5 分の 1 である。放射エネルギーにもよるが、3.7 Bq ぐらいで 50 分間は測定する。3.7 Bq で 50 分測定し、1110 cpm で自然計数率 30 cpm であれば、その標準偏差は 4.7 cpm となり、0.4%

ぐらいの計数誤差である。

9) 測定に d 時間(分)を要したとすると、この間における ^{222}Rn の補正項が $\lambda d / (1 - e^{-\lambda d})$ である。これに液体シンチレーター回収率 A 、分配の補正項 B 、計数効率 $Eff=1$ 、採水より測定までの経過時間 t における減衰の補正項 $e^{-\lambda t}$ を入れて補正するとき、得られる値の 1/5 が ^{222}Rn による dpm で N_0 となる。

10) 抽出の際、 ^{222}Rn は水、空気、トルエン中に分配されている。三相間の ^{222}Rn の平衡のため、全容 1100 ml の分液漏斗を用い、水 1000 ml (V_w)、トルエン 25 ml (V_t)、空気 75 ml (V_a) の場合について、 ^{222}Rn の水に対する溶解度 α 、 ^{222}Rn のトルエンに対する溶解度 α より、トルエン中の ^{222}Rn 量の補正項 B を出して表 2.5.7-1 に示してある。したがって、実験を行った現状に合わせて B を計算して補正しなくてはならない。この値からわかるように空気層は小さいほうがよく抽出される。しかし、あまり少量では振とうが効果的に行えない。また水温が高いと ^{222}Rn の散逸は大きいので、冷却してからバイアルへの移しかえを行うほうがよい。

文 献

- 1) 環境省自然環境局：鉱泉分析法指針(2002)
- 2) 堀内公子，村上悠紀雄：温泉科学，27，23(1976)
- 3) 堀内公子，村上悠紀雄：温泉科学，28，39(1977)
- 4) 堀内公子：温泉工学会誌，13，95(1978)
- 5) 本間義夫，村上悠紀雄：J. Radioanal. Chem.，36，173(1977)

2.5.8 ラジウム 226 (^{226}Ra)

自然放射性核種として、自然界に存在するラジウムの同位体には、ウラン系列¹⁾に属する代表的核種である ^{226}Ra (半減期 1600 年) 以外に、トリウム系列²⁾に属する ^{224}Ra (半減期 3.66 日)、 ^{228}Ra (半減期 5.75 年) およびアクチニウム系列³⁾に属する ^{223}Ra (半減期 11.43 日) などがある。これらのうち、自然放射線量に最も寄与が大きいのは半減期の長い ^{226}Ra である。 ^{226}Ra は α 壊変を行い、 α 線 [エネルギー 4.784 MeV (94.4%) および 4.602 MeV (5.6%)] と γ 線 [エネルギー 0.186 MeV (3.6%)] を放出して、子孫(壊変)核種 ^{222}Rn を生成する。この ^{222}Rn も半減期 3.824 日で α 壊変を行い、5.490 MeV (99.9%) の α 線を放出して ^{218}Po となり、それ以降の壊変系列を形成する。Ra は、一般に

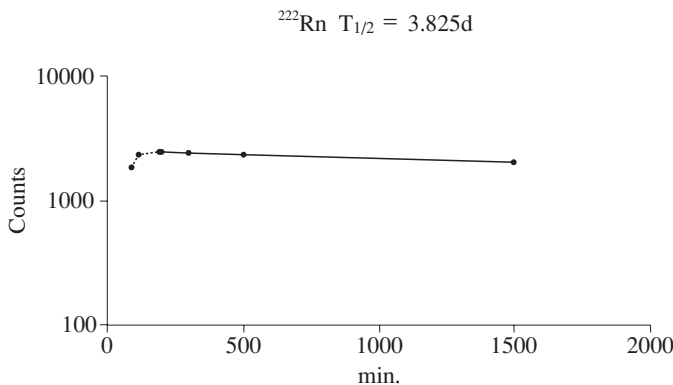


図 II ^{222}Rn とその崩壊核種の減衰曲線

その濃度が極めて低いため、Ra と化学的性質が類似したバリウム担体を用いて試料中の ²²⁶Ra を共沈させる硫酸バリウム共沈法⁴⁾と、陽イオン交換樹脂に吸着させて ²²⁶Ra を捕集する陽イオン交換樹脂法⁴⁾とがある。また、²²⁶Ra 自身をそれ以降の壊変系列核種とともに測定する方法と、²²⁶Ra を直接には測定せず、子孫核種の ²²²Rn 以降の壊変系列核種を測定する方法⁵⁾がある。

【注解】

- 1) ²³⁸U(半減期 4.468×10⁹ 年)を先頭核種とする壊変系列
- 2) ²³²Th(半減期 1.405×10¹⁰ 年)を先頭核種とする壊変系列
- 3) ²³⁵U(半減期 7.038×10⁸ 年)を先頭核種とする壊変系列
- 4) 分析試料として水試料 1 l を用いた場合、硫酸バリウム共沈-ガスフロー比例計数装置法による定量下限値は 3 mBq/l 程度であり、農作物・海産物の場合は 0.03 Bq/kg 生程度である。液体シンチレーション計数装置による定量下限値は、硫酸バリウム共沈法および陽イオン交換樹脂法のいずれの方法でも水試料で 0.01 Bq/l 程度、農作物・海産物では 0.03 Bq/kg 生程度である。また、水試料 20 l を用いた場合の、陽イオン交換樹脂法による γ 線スペクトロメトリーにおける定量下限値は 0.02 Bq/l 程度である。
- 5) ガスフロー比例計数装置、Zn(Ag)シンチレーション計数装置、電離箱装置、液体シンチレーション計数装置および γ 線スペクトロメトリーなどが利用される。なお、ガスフロー比例計数装置による方法は、飲料水、農作物・海産物ともに適応可能であるが、本注解では省略した。採用する場合は文献 1) を参照されたい。

文 献

- 1) 文部科学省放射能測定シリーズ 19「ラジウム分析法」, 平成 2 年(1990)

1) 飲料水

(1) α 線・ β 線測定による定量(低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置による方法)¹⁾

試料中の ²²⁶Ra を硫酸バリウムで共沈捕集したのち、水溶性のリン酸溶液とシンチレーター溶液をともにバイアルに入れて密封して放置する。²²⁶Ra の子孫核種である ²²²Rn はシンチレーター溶液に移行し、²²²Rn およびその子孫核種 (²¹⁸Po, ²¹⁴Pb, ²¹⁴Bi, ²¹⁴Po) の α 線と β 線を低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置で測定する²⁾。

【試 薬】 ① Ba 担体溶液 (40 mg Ba²⁺/ml) : Ba(OH)₂·8H₂O 92 g を 1 mol/l HCl に溶かし、水を加えて全量を 1 l にする。

② 硫酸アンモニウム溶液 (10% w/v) : (NH₄)₂SO₄ 10 g を水に溶かし、全量を 100 ml にする。

③ シンチレーター溶液³⁾

【装置および器具】 ① 吸引ろ過器(分離型)

② 測定バイアル: テフロン製バイアル(100 ml)⁴⁾ または低カリガラスバイアル(25 ml)

③ 低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置⁵⁾

【試験操作】 Ra の分離: 採取した水試料をろ過し⁶⁾, 土・ごみを除いて 10 l を正確にビーカーにはかりとる。これに Ba 担体溶液を正確に 5 ml を加えてかき混ぜる。別

にブランクとして純水 5 l に 6 mol/l HCl 10 ml を加え同様の操作を行う⁷⁾。硫酸アンモニウム溶液 10 ml を加えてかき混ぜ、5~10 分間静かに煮沸して沈殿が沈むまで静置する⁸⁾。上清を捨て、沈殿を重量既知のろ紙⁹⁾を用いて吸引ろ過する¹⁰⁾。水およびエタノールで洗浄し、110℃で乾燥し室温まで放冷して硫酸バリウムの重量をはかり、式(1)により回収率を求める¹¹⁾。

$$Y = \frac{W_2}{W_1} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

Y : Ba の回収率 (%)¹¹⁾

W₁ : 加えた担体 Ba の重量 (mg)

W₂ : 回収した Ba の重量 (mg)¹²⁾

測定試料の調製¹³⁾: 硫酸バリウムはろ紙とともに白金皿(100~200 ml)に移し入れ、直火でろ紙を灰化する。放冷したのち、リン酸 10 ml を加えて約 10 分間ホットプレート上で加熱し水分を蒸発させる。次にバーナーでゆっくり加熱し、硫酸バリウムの沈殿が見えなくなるまで硫酸バリウムを分解する。さらに約 1 分間加熱を続け、硫酸を追い出したのち放冷する。水 20 ml を加え、ガラス棒でかき混ぜながら強リン酸を溶かす。溶液をろ過¹⁴⁾したのち水で白金皿とろ紙を洗浄し、ろ液と洗液を合わせて 50 ml にする。溶液をバイアル¹⁵⁾(100 ml)に移し、シンチレーター溶液³⁾ 50 ml を加えて密栓し、分析試料とする。このときの日時を記録して約 10℃で保存する¹⁶⁾。2 週間以上放置したのち¹⁷⁾、白濁するまでバイアルをよく振り混ぜて測定試料とする¹⁸⁾。そのときの日時を記録する。

測定: 測定試料の放射能を、1.4.2(2)〔試験操作〕に従って ³²P チャンネルで測定し¹⁹⁾²⁰⁾、測定の日時を記録する。

計算: バックグラウンドを差し引いて正味の計数率 ($n \pm \Delta n$) を求め、式(2)から試料中の ²²⁶Ra の放射能濃度 ($A_{Ra} \pm \Delta A_{Ra}$) を算出する。

$$A_{Ra} \pm \Delta A_{Ra} = (n \pm \Delta n) \times \frac{1}{\epsilon} \times \frac{100}{Y} \times \frac{1}{G(t)} \times \frac{1}{D(t')} \times \frac{1}{W} \dots \dots \dots (2)$$

A_{Ra}, ΔA_{Ra} : 試験に供した飲料水の ²²⁶Ra の放射能濃度およびその統計誤差 (Bq/l)

n, Δn : バックグラウンドを差し引いた計数率およびその統計誤差 (cpm)

ϵ : 校正定数 (cpm/Bq)

Y: バリウムの回収率 (%)

G(t): 分析試料調製から測定試料調製までの時間、および測定試料調製から測定までの時間における ²²²Rn および子孫核種の生成補正係数であり、 $G = 5 \times B(t)$ で表される²¹⁾²²⁾。

なお、測定試料調製から測定までを 4 時間、分析試料調製から測定試料調製までが 14~16 日の場合、G(t) の近似値として 4.5 を用いてもよい。

D(t')²¹⁾²³⁾: 測定試料調製から t' 時間後の生成係数
測定試料調製から 4 時間後の生成係数の補正項

W: 試験に供した試料の量 (l)

校正定数 ϵ の求め方：バイアル(100 ml)に ^{226}Ra 標準溶液(約2 Bq)を正確にとり、リン酸10 mlを加え、さらに水を加えて全量を50 mlにする。シンチレーター溶液³⁾50 mlを加えて密栓し、そのときの日時を記録する。約2週間放置したのち白濁するまでバイアルをよく振り混ぜ、このときの日時を記録する。以下、2.5.8 1) (1)〔試験操作〕に従って計数誤差が3%以下になるまで測定し、バックグラウンド計数を差し引いて正味の計数率 $n(\text{cpm})$ を求め、校正定数 ϵ は次式によって求める。

$$\epsilon = \frac{n}{A_s} \times G(t) \times D(t')$$

ϵ : 校正定数(cpm/Bq)

A_s : 標準 ^{226}Ra の添加量(Bq)

n : 添加した ^{226}Ra の正味の計数率(cpm)

【注解】

1) 本法は、 ^{226}Ra の子孫核種のうち、 ^{222}Rn 、 ^{218}Po 、 ^{214}Po の3核種の α 線と ^{214}Pb 、 ^{214}Bi の2核種の β 線を低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置で測定する方法である(〔注解〕22を参照)。

2) 本定量法の概要は次のとおりである。試料中の微量のRaを硫酸バリウムで共沈捕集する。次に、硫酸バリウムの沈殿を水溶性のリン酸塩とする。この水溶液に非乳化シンチレーター溶液を加えて密栓する。2週間以上放置し、 ^{226}Ra と ^{222}Rn の間の放射平衡が成立したのち、水溶液中の ^{222}Rn をシンチレーター溶液に移行させる。シンチレーター溶液中で $^{222}\text{Rn} \rightarrow ^{218}\text{Po} \rightarrow ^{214}\text{Pb} \rightarrow ^{214}\text{Bi} \rightarrow ^{214}\text{Po}$ の放射平衡が成立したのち(約4時間放置)、低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置で測定する。すなわち、放射平衡にある水溶液中の ^{226}Ra および複数の子孫核種からガス状の ^{222}Rn がシンチレーター溶液に抽出される原理である。一方、硫酸バリウム共沈法にかえてイオン交換樹脂を用いる方法もある。この方法は、試料水1~2 lに強酸性イオン交換樹脂(Dowex 50 W-X 8またはBio-Rad 50 W-X 8, 50~100 mesh, Na^+ 型相当品)5 gを用い、バッチ法によりRaを樹脂に吸着させて、この樹脂を非乳化シンチレーター溶液とともにバイアル中に密栓し、硫酸バリウム共沈法と同様に液体シンチレーション計数装置で測定する(文献1)。

3) シンチレーター溶液に用いる試薬などは、1.4.2(2)注解4)に準ずる。ただし、本法では、乳化剤を含まないトルエンあるいはキシレン系シンチレーター溶液を用い、有機相と水相が分離した試料を測定する。

4) 低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置に用いる測定容器は、1.4.2(2)〔注解〕3)参照

5) 25 mlの測定バイアルを用いる場合、液体シンチレーション計数装置の検出部(100 mlバイアル用)を改造しても測定可能である。

6) よくかき混ぜ、アルカリ性であることを確認する。酸性で SO_4^{2-} が試料水に存在している場合は、担体の添加と同時に硫酸バリウムの沈殿が生じる場合がある。

7) 本法では多量のBa担体を用いるため、Ba試薬に混入しているRaが無視できないこともある。そのため、必ずブランクによる補正が必要である。

8) 3時間以上放置する。

9) 5種のろ紙を用いる。

10) 分離型ろ過器を用いると便利である。

11) 重量測定の結果、硫酸バリウムの回収率が100%を超える場合は、沈殿に水100 mlを加えて硫酸バリウムを加温しな

がらの洗浄操作を繰り返す。なお、イオン交換樹脂法による化学収率は100%と仮定する。

12) 本法で用いるBa担体量の200 mgは、硫酸バリウム重量の340 mgに相当する。

13) 硫酸バリウムにリン酸を加えて加熱する操作は、ケミカルフード内で操作すること。

14) 5種Aなどのろ紙を用いる。

15) 測定試料容器として25 mlバイアルを用いる場合を以下に例示する。

① 硫酸バリウム沈殿をリン酸で水溶性とし、この水溶液50 mlを共栓三角フラスコ(100 ml)などの密栓できる容器にとる。

② シンチレーター溶液50 mlを加えて密栓して2週間以上放置する。そののち容器をよく振り混ぜ、その日時を記録する。

③ 振り混ぜたのち、シンチレーター溶液と水層が完全に分離するまで放置する(約5分間)。

④ メスピペット(15 ml)などで、③のシンチレーター溶液を正確に分取し、新しいシンチレーター溶液5 mlを含む25 ml測定バイアルに移す。この際、分取したシンチレーター溶液はできるだけ空気にふれないようピペットの先をバイアルの底近くに浸し、静かに流し出す。また、ピペット類で吸い取る場合は、気泡が生じないように注意する。

⑤ 測定バイアルをすばやく密栓する。このようにして、同一試料から3個の測定試料を調製することができる。

⑥ 3個の測定試料のうち、計数率の最も低いものを除き、2個の試料のデータの和を用いて計算式から放射量を算出する。

16) 10℃程度の冷蔵庫で保存する。

17) 2週間以上放置して、 ^{224}Ra が十分減衰してから測定することが望ましい。十分な時間がとれない場合には、文献1)の付録2に従い、計算によって ^{224}Ra の寄与分を除く。

18) 測定試料を調製したのち測定まで振とうは避けるべきである。誤って振り混ぜた場合は、2回目の振とうののち4時間放置後測定すること。この場合は、2~3%程度低く測定されることがある。

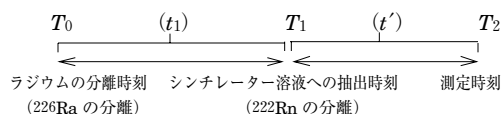
19) 上限ディスクリミネーターを無限にしてもよいが、バックグラウンド計数率が増大する。必要ならば、1.4.2(2)を参考に測定条件を設定すること。

20) 測定装置により多少異なるが、 ^{32}P チャンネルは通常 β 線エネルギーとして35 keVから1.7 MeV相当に設定されている。

21) 親核種の減衰と子孫核種の生成に関する補正である。この補正は、分離から測定までの時間に依存する。次の方法で補正が可能である。たとえば、 ^{226}Ra 標準試料(放射能が正確にわかっているもの)を用いて、分析試料の調製から測定試料の調製までの時間を一定にし、測定試料の調製から測定まで各時間における校正定数(ϵ)の関係をプロットする。試験に供する試料についても分析試料の調製から測定試料の調製までを標準試料と同じ時間内で行う。次に、標準試料で求めた測定試料の調製から測定までの時間に関する ϵ を用いて測定値を補正する。これによって、注解22)と23)の補正が省略できる。なお、この場合でも、測定試料の調製から測定までに4時間以上放置することが望ましい。

22) $G(t) = 5 \times B(t)$ の5は、3種の α 線(^{222}Rn 、 ^{218}Po 、 ^{214}Po)と2種の β 線(^{214}Pb 、 ^{214}Bi)に相当する。

本法における分離操作の概略を示す。



本法では、2段階の補正が必要となる。第1段階は、²²⁶Ra分離後の²²²Rnの生成。第2段階は、²²²Rn減衰とそれに伴う4種の子孫核種の生成に関する補正である。

1例として、測定試料の調製(シンチレーター溶液への抽出)から測定までの時間(*t'*)を4時間に固定した場合の分析試料の調製(²²⁶Raの分離)から測定試料の調製までの時間(*t₁*)の²²²Rn生成率(*B(t)*)を表Iに示す。ここで、*t₁*+*t'*=*t*とする。

²²²Rnのシンチレーター溶液への抽出から測定までの時間(*t'*)が3~5時間の場合は、表Iの*B(t)*の数値がほぼ適用できる。しかし、*t'*がこの時間を超える場合には、計算によって*B(t)*を求める必要がある。分離後14~16日の生成率は表Iから0.9~0.924で、*G(t)*はその5倍、すなわち、4.5~4.6の値となる。したがって、4.5を用いても差し支えない。

23) 測定試料の調製から測定までの時間に関する補正項である。*t'*を測定試料の調製(シンチレーター溶液への抽出)から測定までの時間、*t'*=4時間とした場合の各時間での²²²Rnおよびそのα壊変核種の生成係数の比[*D(t')*]を表IIに示す。²²²Rnおよびその子孫核種の生成係数は4時間で最大となり、以後、²²²Rnの壊変定数に依存して減衰する。測定試料の調製から測定までの時間(*t'*)が3~5時間であれば生成係数の比[*D(t')*]を1と見なし、この時間以外では、生成係数の比を求めて補正する必要がある。

表I 測定試料調製から測定までを4時間に固定したときの²²⁶Ra分離から測定試料調製までの時間(*t₁*)における²²²Rnの生成率(*B(t)*)

時間 <i>t₁</i> (日)	生成率 <i>B(t)</i>	時間 <i>t₁</i> (日)	生成率 <i>B(t)</i>
10	0.818	20	0.952
11	0.844	21	0.956
12	0.866	22	0.959
13	0.885	23	0.962
14	0.900	25	0.967
15	0.913	27	0.970
16	0.924	30	0.973
17	0.933	35	0.976
18	0.940	40	0.977
19	0.946	50	0.977

表II ²²²Rn分離後(*t'*)時間における²²²Rnおよび娘核種の生成係数の比

時間 <i>t'</i> (時間)	生成率 <i>D(t')</i>	時間 <i>t'</i> (時間)	生成率 <i>D(t')</i>
0.5	0.586	13	0.938
1	0.770	14	0.931
2	0.950	15	0.923
3	0.995	16	0.917
4	1.000	18	0.903
5	0.995	20	0.890
6	0.989	22	0.876
7	0.981	25	0.857
8	0.971	30	0.825
9	0.966	35	0.794
10	0.959	40	0.765
11	0.952	45	0.737
12	0.945	50	0.709

文 献

1) 文部科学省放射能測定法シリーズ19「ラジウム分析法」,平成2年(1990)

(2) γ線測定による定量

試料中の²²⁶Raをイオン交換樹脂に濃縮・捕集し、子孫核種である²¹⁴Biのγ線(609.31 keV)をγ線スペクトロメーターで測定する¹⁾。

【試 薬】① 陽イオン交換樹脂カラム：コンディショニングを行った強酸性陽イオン樹脂²⁾の100 mlをクロマトグラフィー用カラム(3 cm i.d.×20 cm)に詰める。使用直前に6 mol/l HCl 1 lをカラムに流したのち、pH 2程度になるまで水を流す。

【装置および器具】① 分離型ろ過器(200 ml 用)

② 測定容器³⁾

③ γ線スペクトロメーター

【試験操作】採取した水試料をろ過し、土・ごみなどを除いて20 l⁴⁾を正確にとり、12 mol/l HCl 50 mlを加えてかき混ぜ、試料水とする。試料水を陽イオン交換樹脂カラムに20 ml/minで流し、流出液は捨てる。次に樹脂を分離型ろ過器に移し、吸引ろ過して水分を取り除いたのち測定容器に移し、測定試料とする。この日時を記録する。

測定：2週間以上放置⁵⁾したのち、1.4.3(1)に従って放射能を測定する。

計 算：1.4.3(1)に従って求めた正味の計数率とその誤差(*n_{Bi}*±*Δn_{Bi}*)を求め、式(1)から試料中の²²⁶Raの放射能濃度(*A_{Ra}*±*ΔA_{Ra}*)を算出する。

$$A_{Ra} \pm \Delta A_{Ra} = (n_{Bi} \pm \Delta n_{Bi}) \times \frac{1}{0.461} \times \frac{1}{B(t)} \times \frac{1}{\epsilon} \times \frac{1}{W} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

A_{Ra}, *ΔA_{Ra}*：試験に供した飲料水の²²⁶Raの放射能濃度およびその統計誤差(Bq/l)

n_{Bi}, *Δn_{Bi}*：²¹⁴Biのγ線(609.31 keV)の正味の計数率およびその誤差(cps)

0.461：²¹⁴Biのγ線放出比

B(t)：試料調製から測定までの時間における測定核種(²¹⁴Bi)の生成率である⁶⁾なお、14~16日の場合には、*B(t)*の近似値として0.93を用いてもよい。

ε：ピーク効率⁷⁾

W：試験に供した試料量(l)

【注解】

1) 本法におけるRaは、ほぼ定量的に回収率されることから、補正は行わない。したがって、試験操作において試料の損失のないよう注意すること。

2) 樹脂は、Dowex 50 W-X 8またはBio-Rad 50 W-X 8, H⁺型100~200 mesh相当品を用いる。新しい樹脂または使用済み樹脂は、次の方法によりコンディショニングを行ったのち試験に用いる。ピーカーに樹脂を入れ、5倍容量の水を加えて十分かくはんしたのち、傾斜法により上清と細分を除く。この操作を数回繰り返す。次に、樹脂の5倍容量を用い、1 mol/l HClで2回、水で2回、1 mol/l NaOHで2回、1 mol/l HClで2回の順でバッチ法により樹脂のコンディショニングを行う。最

後に上清の pH が 2 程度になるまで樹脂を水洗してから保存する。

3) たとえば、U-8 容器と呼ばれる容積 100 ml 程度のプラスチック製容器(スチロールまたはポリプロピレン製など)が広く用いられる [1.4.3(1)参照]。

4) 陽イオン交換樹脂を直接ゲルマニウム半導体検出器による γ 線スペクトロメトリーを行う場合、測定容器の内容容積に応じて樹脂を増量することが可能であり、樹脂量に比例して試料水の量を増加することができる。

5) 測定精度などの定量性を考慮した場合、放射平衡の成立後(ラジウム分離後 30 日以上)に測定するのが望ましいが、 ^{226}Ra の子孫核種は短半減期核種が多く、 ^{226}Ra (半減期 1600 年)から、 ^{222}Rn (半減期 3.824 日)、 ^{218}Po (半減期 3.11 分)、 ^{214}Pb (半減期 27 分)、 ^{214}Bi (半減期 19.9 分)を経て ^{214}Po (半減期 164 マイクロ秒)に至る壊変は、約 2 週間放置すると、放射平衡にかなり近づく。なお、約 2 週間放置することによりトリウム系列に由来する ^{224}Ra などの γ 線の影響はほとんど無視できる。

6) 本法は、 ^{226}Ra の子孫核種である ^{214}Bi の γ 線[エネルギー 609.3 keV(放出率 46.1%)]の測定によって定量する方法である。したがって、 ^{226}Ra 分離から測定までの間の ^{214}Bi の生成率で補正する必要がある。分離後約 2 週間(14~16 日)における ^{214}Bi の生成率は、0.921~0.945 であることから、本法ではこの期間における ^{214}Bi の生成率の概数として 0.93 を用いることにした。

7) 1.4.3(1)参照

2) 農作物・海産物

(1) α 線・ β 線測定による定量(低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置による方法)¹⁾

試料を灰化したのち ^{226}Ra を硫酸バリウムで共沈捕集し、リン酸塩としたのち子孫核種である ^{222}Rn をシンチレーター溶液に移行させ、 ^{222}Rn およびその子孫核種(^{218}Po 、 ^{214}Pb 、 ^{214}Bi 、 ^{214}Po)の α 線および β 線を低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置で測定する。

【試薬】2.5.8 1)(1)〔試薬〕と同じ

【装置および器具】2.5.8 1)(1)〔器具および装置〕と同じ

【灰化試料の調製】²⁾ 生試料 2 kg 程度を水で手早く洗い³⁾、付着している砂などを取り除く。ざるに入れ水を切り、ろ紙で押さえて試料に付着している水を除く。重量既知の試料皿にはかりとり、温風乾燥器中で乾燥したのち直火で灰化する。炭化物を磁製皿の中で砕いたのち電気炉中で 450℃ で灰化し、デシケーター中で放冷したのち、その重量を測定して、灰分を次式により求める。

$$\text{灰分}(\%) = \frac{W_A \times 100}{W_S}$$

W_A : 灰化試料の重量(g)

W_S : 生試料の重量(g)

【試験操作】Ra の分離: 生試料 1 kg 相当量の灰試料をコニカルビーカー(100~200 ml)にはかりとる。コニカルビーカーを時計皿でふた⁴⁾をして、14 mol/l HNO_3 ⁵⁾ 10 ml を加える⁶⁾。発泡がおさまってから、 H_2O_2 水 1 ml を加え、加熱分解し蒸発させる⁷⁾。蒸発乾固物に水 100 ml と EDTA 20 g を加え、1 mol/l NaOH 溶液で pH 7~8 とし、加温し溶解する⁸⁾。ガラス繊維ろ紙(GA-100)などでろ別し、水

50 ml でコニカルビーカーや不溶物を洗浄する。ろ液と洗液を合わせ、これに Ba 担体溶液 5 ml を正確に加える。次に硫酸アンモニウム溶液 10 ml を加え、3 mol/l HCl で pH 4.0~4.5⁹⁾ とし、沈殿を以下 2.5.8 1)(1)〔試験操作〕と同様に操作する。

測定試料の調製: 2.5.8 1)(1)〔試験操作〕と同じ

測定: 2.5.8 1)(1)〔試験操作〕と同じ

計算: 2.5.8 1)(1)〔試験操作〕と同じ

ただし、 A_{Ra} 、 ΔA_{Ra} : 試験に供した試料中の ^{226}Ra およびその統計誤差 (Bq/kg)

校正定数 ϵ の求め方: 2.5.8 1)(1)〔試験操作〕と同じ

【注解】

1) 本法は、 ^{226}Ra の娘核種である ^{222}Rn 、 ^{218}Po 、 ^{214}Po の 3 核種からの α 線と、 ^{214}Pb および ^{214}Bi の 2 核種からの β 線を低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置で測定する方法である。

2) 灰分(%)は、ほうれんそう; 1.6, だいこん; 0.6, 玄米; 1.3, 精白米; 0.6, よもぎ; 2.2, 海産物; 1~5 程度。

3) 穀類は、水洗せず、乾燥、炭化、灰化を行う。

4) HNO_3 などを加えると激しく発泡するので、発泡に注意しながら数回に分けて加える。

5) $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HNO}_3$ (1:1)の混酸を用いてもよい。

6) 分解の目安は、不溶性残さが淡黄色になり、分解液も無色になったときとする。

7) 炭素が残っている場合には、 HNO_3 5 ml と H_2O_2 水 2 ml を加えて蒸発乾固を繰り返す。ただし、完全な乾固は厳禁である。

8) EDTA は乾固物の水に対する溶解性を促進するために加える。乾固物が水に容易に溶ける場合はこの操作を省略するか、または EDTA の量を減じてよい。

9) 極端な酸性側は、硫酸カルシウムや EDTA が沈殿する。逆にアルカリ性側では、硫酸バリウム沈殿物の回収が悪くなることがある。

2.5.9 ウラン(U)

自然界に存在するウランの同位体には ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{238}U の 3 種類があり、すべて放射性である。 ^{234}U と ^{238}U は天然崩壊系列のウラン系列に属し、 ^{235}U はアクチニウム系列に属する。それらの存在比および半減期は、 ^{234}U が 0.0055%、 2.45×10^5 年、 ^{235}U が 0.7200%、 7.04×10^8 年、 ^{238}U が 99.2745%、 4.47×10^9 年である。U の分析法には、吸光度法、蛍光光度法、 α 線スペクトロメトリー、ICP/質量分析法などがある(文献 1)。本試験法では、試料前処理法が簡便で U の検出感度が高い ICP/質量分析計を用いる方法を採用した。ここでは、飲料水、牛乳、農作物および海産物の試験法を示す¹⁾。

【注解】

1) 定量下限値は飲料水で 0.002 $\mu\text{g/l}$ 、牛乳で 0.008 $\mu\text{g/l}$ 、農作物および海産物で 0.008 $\mu\text{g/kg}$ 湿重量程度である。なお、原子力施設などの防災に関して“飲食物摂取制限に関する指標”が定められており、U については飲料水、牛乳・乳製品で 20 Bq/kg (1.6 mg/kg) 以上、野菜類、穀類などで 100 Bq/kg (8.1 mg/

kg)以上である[「原子力施設等の防災対策について」(平成13年6月一部改訂, 原子力安全委員会)].

文 献

- 1) 文部科学省放射能測定法シリーズ14「ウラン分析法」, 平成14年改訂(2002)

1) 飲料水

(1) ICP/質量分析法による定量

試料を硝酸酸性とし, マトリックスによる干渉を補正するための内標準元素を加えたのち, ICP/質量分析計により測定する.

〔試薬〕 ① 内標準原液〔ビスマス Bi(またはタリウム Tl)溶液(1 mg/ml)〕: 金属 Bi 1.00 g(Tl の場合は硝酸タリウム 1.30 g)を少量の硝酸に溶かし, 水で 1 l に希釈する. この溶液は, 褐色瓶に入れて冷暗所に保存する.

② 内標準液〔Bi(または Tl)溶液(0.1 μg/ml)〕: 内標準原液を 1 mol/l HNO₃ で 10000 倍に希釈する. 用時調製

③ U 標準原液(10 μg/ml)¹⁾

④ U 標準液(0.01 μg/ml): U 標準原液を 1 mol/l HNO₃ で 1000 倍に希釈する. 用時調製する.

〔装置〕 ① ICP/質量分析計

② Ar ガス: 純度 99.999% 以上

〔試験操作〕 試験溶液の調製: 採取した水試料をろ過²⁾し, その 50 ml を 100 ml のメスフラスコにとり, 内標準元素として Bi(または Tl)³⁾(0.1 μg/ml) 1 ml を加える. 2 mol/l HNO₃ をメスフラスコの標線まで加え, よく振り混ぜ試験溶液とする.

検量線用 U 標準液の調製: U 標準液 0, 0.10, 1.0, 10.0 ml をそれぞれ 100 ml メスフラスコに分取し, Bi(または Tl)(0.1 μg/ml) 1 ml を加えたのち, 1 mol/l HNO₃ をメスフラスコの標線まで加え, よく振り混ぜる. なお, ここに記載した検量線用 U 標準液の濃度範囲は一例であり, 試験溶液の U 濃度に応じた標準液を調製する.

測定: 試験溶液をプラズマ中に噴霧し, U の m/z 238⁴⁾ と同時に Bi の m/z 209(Tl を内標準元素として用いた場合は, m/z は 205 を使用)のイオン強度を測定し, それらの比を求める⁵⁾. 検量線用 U 標準液を同様に測定し, 検量線を作成する. この検量線から, 試験溶液について得たイオン強度比に相当する U の量を求め, 試料中の U の濃度(μg/l)を求める.

計 算: 試料中の U 濃度(A)を次式から求める.

$$A = n \cdot F / W$$

A: 試料中の U 濃度(μg/l)

n: 試験溶液中の U 濃度(μg/ml)

F: 希釈容量(飲料水の場合, 100 ml)

W: 試験に供した飲料水の量(l)

放射能(Bq)として表現する場合は, この値に μg から Bq への換算係数 0.0124 を乗ずる.

〔注解〕

- 1) 他の金属との混合液として和光純薬, 関東化学, SPEX

社から市販されている.

2) 5 種 C などのろ紙を用いる.

3) 試料中に Bi が多く含まれる場合には, Tl を用いる.

4) U 同位体のうち存在比が一番大きい²³⁸U の U を解析対象とする.

5) データの取り込み時間は 1~3 秒程度, 測定回数は 5 回として, その繰り返し平均値を代表値とする.

2) 牛 乳

(1) ICP/質量分析法による定量

試料を灰化したのち U を酸抽出し, 硝酸酸性としたのちマトリックスによる干渉を補正するための内標準元素を加え, ICP/質量分析計により測定する.

〔試薬〕 ① 内標準液〔Bi(または Tl)溶液(1 mg/ml)〕: 2.5.9 1) (1) 〔試薬〕①において調製した内標準原液(1 mg/ml)を 1 mol/l HNO₃ で 1000 倍に希釈する. 用時調製する.

② U 標準液(0.01 μg/ml): 2.5.9 1) (1) 〔試薬〕に同じ

〔装置〕 ① 乾燥器

② 電気炉

③ 分離型フィルターホルダー: 耐圧瓶付き

以下 2.5.9 1) (1) 〔装置〕に同じ

〔灰化試料の調製〕¹⁾ 牛乳 1 l を重量既知の磁製皿にとり, ガスコンロ上で蒸発乾固, 炭化する²⁾. 次いで電気炉中(450℃)で約 24 時間灰化し, デシケーター中で放冷したのち, その重量を測定し, 灰分を次式により求める.

$$\text{灰分(g/l)} = W_A / V_S$$

W_A: 灰化試料重量(g)

V_S: 生試料容量(l)

〔試験操作〕 試験溶液の調製: 牛乳 500 ml 相当の灰化試料を 300 ml のビーカーにとり, 14 mol/l HNO₃ 30 ml, H₂O₂ 1 ml を加える³⁾. 時計皿で覆い, ホットプレート上で加熱乾固する. 乾固物が白色になるまで 14 mol/l HNO₃ 30 ml, H₂O₂ 1 ml を加え³⁾, 蒸発乾固の操作を繰り返す. 乾固物に 3 mol/l HNO₃ 30 ml を加え, ホットプレート上で加熱, 溶解する. 放冷したのち, 溶液を吸引ろ過⁴⁾し, ろ紙上の残さを 3 mol/l HNO₃ で洗浄する. ろ液および洗液を 100 ml のメスフラスコに移す. 水をメスフラスコの標線まで加え, よく振り混ぜる. この液 2 ml を 100 ml のメスフラスコに分取し, 内標準元素として Bi(または Tl)(1 μg/ml)⁵⁾ 1 ml を加える. 1 mol/l HNO₃ をメスフラスコの標線まで加え, よく振り混ぜ試験溶液とする⁶⁾.

検量線用 U 標準液の調製: 2.5.9 1) (1) 〔試験操作〕に同じ

測定: 2.5.9 1) (1) 〔試験操作〕に同じ

計算: 2.5.9 1) (1) 〔試験操作〕に同じ

ただし, A: U 濃度(μg/l), F: 5000 ml, W: 試験に供した生試料の容量(l). 放射能(Bq)として表現する場合は, この値に μg から Bq への換算係数 0.0124 を乗ずる.

【注解】

- 1) 灰分は、通常 7 g/l 程度である。
- 2) 乾燥器中(105℃)で2~3日間乾燥する方法でもよい。
- 3) 発泡に注意しながら、少量ずつ加える。
- 4) メンブランフィルターなどを用いる。
- 5) 試料中に Bi が多く含まれる場合には、Tl を用いる。
- 6) 測定の際のマトリックスによる影響を低減させるため、試料中の全塩濃度が 0.1% 以下となるように希釈している。

3) 農作物・海産物

(1) ICP/質量分析法による定量

試料を灰化したのち U を酸抽出し、硝酸酸性としたのちマトリックスによる干渉を補正するための内標準元素を加え、ICP/質量分析計により測定する。

【試薬】 2.5.9 2) (1) [試薬] に同じ

【装置】 2.5.9 2) (1) [装置] に同じ

【灰化試料の調製】¹⁾ 生試料 1 kg 程度を水で手早く洗い²⁾、付着している砂などを取り除く。ざるに入れて水を切り、ろ紙で軽く押えて試料に付着している水を除く。分析目的部位(可食部など)を重量既知の磁製皿にはかりとり、これを徐々に加温して乾燥したのち、ガスコンロ上で炭化する³⁾。次いで電気炉中(450℃)で灰化し⁴⁾、デシケーター中で放冷したのち、その重量を測定し、灰分を次式により求める。

$$\text{灰分}(\%) = W_A/W_S \times 100$$

W_A : 灰化試料重量(g)

W_S : 生試料重量(g)

【試験操作】 試験溶液の調製: 生試料 0.5 kg 相当の灰化試料を 300 ml のビーカーにとり、14 mol/l HNO₃ 30 ml, H₂O₂ 1 ml を加える⁵⁾。時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱乾固する。灰の色が白くなるまで、14 mol/l HNO₃ 30 ml, H₂O₂ 1 ml の添加と蒸発乾固の操作を繰り返す⁶⁾。乾固物に 3 mol/l HNO₃ 30 ml を加え、ホットプレート上で加熱、溶解する。放冷したのち、溶液を吸引ろ過⁷⁾し、ろ紙上の残さを 3 mol/l HNO₃ で洗浄する。ろ液および洗液を 100 ml のメスフラスコに移す。水をメスフラスコの標線まで加え、よく振り混ぜる。この液 2 ml を 100 ml のメスフラスコに分取し、内標準元素として Bi (または Tl) (1 μg/ml)⁸⁾ 1 ml を加える。1 mol/l HNO₃ をメスフラスコの標線まで加え、よく振り混ぜ試験溶液とする⁹⁾。

検量線用 U 標準液の調製: 2.5.9 1) (1) [試験操作] に同じ

測定: 2.5.9 1) (1) [試験操作] に同じ

計算: 2.5.9 1) (1) [試験操作] に同じ。ただし、A: U 濃度(μg/kg), F: 5000 ml, W: 試験に供した生試料の重量(kg)。放射能(Bq)として表現する場合は、この値に μg から Bq への換算係数 0.0124 を乗ずる。

【注解】

- 1) 灰分(%)は、ほうれんそう 1.6, だいこん 0.6, 玄米 1.3, 精白米 0.6, よもぎ 2.2, 海産物 1~5 程度である。
- 2) 穀類は水洗いをせず、乾燥、炭化、灰化を行う。

- 3) 電気炉中(250~300℃)で炭化する方法でもよい。
- 4) 灰化に要する時間は試料によって異なるが、24~48 時間である。
- 5) 発泡に注意しながら、少量ずつ加える。
- 6) 2 回程度で灰の色が白くなる。米の場合には紫色になることがある。
- 7) メンブランフィルターなどを用いる。
- 8) 試料中に Bi が多く含まれる場合には、Tl を内標準元素として用いる。
- 9) 測定の際のマトリックスによる影響を低減させるため、試料中の全塩濃度が 0.1% 以下となるように希釈している。

2.5.10 プルトニウム(Pu)

プルトニウムは、核爆発実験などに由来する放射性同位体であり、いずれの核種も α 壊変(ただし²⁴¹Pu を除く)を行い、半減期が長いために長期にわたる環境汚染を考える際に重要である。主に²³⁸Pu[半減期 87.7 年, α 線(5.499 MeV ほか)], ²³⁹Pu[半減期 2.41 × 10⁴ 年, α 線(5.157 MeV ほか)]および²⁴⁰Pu[半減期 6.56 × 10³ 年, α 線(5.168 MeV)]が問題になる。ここでは、飲料水、牛乳、農作物および海産物の、α 線測定による²³⁸Pu と ²³⁹Pu + ²⁴⁰Pu¹⁾の試験法²⁾および ICP/質量分析装置を用いた²³⁹Pu と ²⁴⁰Pu の試験法³⁾を示す⁴⁾。

【注解】

- 1) ²³⁹Pu と ²⁴⁰Pu が放出する α 線エネルギーは近似するため、通常それぞれを区別して測定することはできない。このため、両核種の和として定量する。
- 2) 定量下限値は飲料水で 2 × 10⁻² mBq/l 程度、牛乳、農作物および海産物で 4 mBq/kg 生程度である。
- 3) 検出下限値は測定溶液で 10 ppq 程度である。
- 4) Pu は、核燃料物質として定められており、その量に関係なく法律により規制される。本試験法でトレーサーとして使用する²³⁶Pu または ²⁴²Pu は、使用に先だち文部科学省へ使用許可申請を行う必要がある。

文 献

- 1) 文部科学省放射能測定法シリーズ 12「プルトニウム分析法」, 平成 2 年改訂版(1990)
- 2) 文部科学省放射能測定法シリーズ 28「環境試料中プルトニウム迅速分析法」, (2002)

1) 飲料水

(1) α 線測定による定量

試料中の Pu を Fe(OH)₃ の沈殿に共沈させたのち、イオン交換クロマトグラフィーにより Pu を分離し、電気分解によりステンレス鋼板上に析出させた Pu の α 線を測定する。

【試薬】 ① ²³⁶Pu または ²⁴²Pu 標準溶液: 0.02 Bq/ml 程度

② Fe 担体溶液(50 mg Fe³⁺/ml): FeCl₃ · 6 H₂O 48 g を 3 mol/l HCl 20 ml に溶解し、水で全量を 200 ml にする。

③ HClO₄ : 70%

④ NH₄I・HCl 溶液 : NH₄I 10.2 g を水に溶かし、全量を 200 ml とする。この NH₄I 溶液 145 ml と 10 mol/l HCl 355 ml を使用直前に混合する。

⑤ 陰イオン交換樹脂カラム : コンディショニングを行った強塩基性陰イオン交換樹脂(100~200 mesh)¹⁾ を内径 1 cm のクロマトグラフィー用カラムに高さ 7 cm となるように詰める。使用前に 8.5 mol/l HNO₃ 50 ml を 2 ml/min でカラムに流す。

〔装置〕① ポリエチレン容器 : 容量 100 l

② 加電圧装置 : 電圧 0~30 V, 電流 0~1 A の範囲内で使用できる定電圧電源を用いる。

③ 電着槽 : 図 2.5.10-1 に示すようなテフロン円筒管で電着板(ステンレス板)が密着できるもの。

④ シリコン半導体検出器計数装置

〔プルトニウムの捕集〕あらかじめ HNO₃ 酸性とした試料水²⁾ 100 l³⁾ をポリエチレン容器にはかりとり、Fe 担体溶液 50 ml をかくはんしつつ加える。²³⁶Pu または ²⁴²Pu 標準溶液 2 ml を加え⁴⁾、かくはんしたのち 1 時間放置する。フェノールフタレイン指示薬 2 ml を加え、試料水が赤色を呈するまでかくはんしつつ 14 mol/l アンモニア水を加える。生じた沈殿⁵⁾ が沈降するまで放置したのち、上清を傾斜法により除き、沈殿と残液をともに 5 l のビーカーに移す。沈殿が沈降するまで静置したのち、上清を傾斜法により除き、沈殿と残液を 1 または 2 l のビーカーに移し、ホットプレート上で加熱する⁶⁾。放冷したのち、上清を傾斜法により除き、沈殿と残液を遠心管に移し、遠心分離を行う⁷⁾。上清を捨て、沈殿に 8.5 mol/l HNO₃ 100 ml を加え加熱溶解する⁸⁾。溶液が温かいうちに、不溶解物をガラス繊維ろ紙(GA-100)でろ過し、ろ紙上の不溶解物を温 8.5 mol/l HNO₃ で洗浄する⁹⁾¹⁰⁾。ろ液と洗液を合わせ、シロップ状になるまでホットプレート上で加熱濃縮する¹¹⁾。濃縮液が温かいうちに、8.5 mol/l HNO₃ 100 ml と H₂O₂ 1 ml を加え¹²⁾、発泡がなくなるまで加熱を続ける¹³⁾。放冷後、溶液をガラス繊維ろ紙(GA-100)を用いてろ過¹⁰⁾、ろ紙上の残さを 8.5 mol/l HNO₃ で洗浄して¹⁴⁾、ろ液と洗液を合わせて試験溶液とする。

〔試験操作〕Pu の分離 : 試験溶液を陰イオン交換樹脂カラムに 1 ml/min で流し、流出液は捨てる。次に、8.5 mol/l HNO₃ 120 ml と 10 mol/l HCl 300 ml を 1 ml/min で流し、流出液は捨てる。NH₄I・HCl 溶液 20 ml を 0.5 ml/min で流したのち 1 時間放置し、さらに NH₄I・HCl 溶液 30 ml を 0.5 ml/min で流し、これらの流出液を 100 ml のビーカーに受ける¹⁵⁾。流出液をホットプレート上で乾固したのち、放冷後 14 mol/l HNO₃ 5 ml と HClO₄ 1 ml を加える。ホットプレートで白煙が生じなくなるまで乾固し¹⁶⁾ 電着用試料とする。

電着操作 : 電着用試料に 7.2 mol/l H₂SO₄ 2 ml を加え、ホットプレート上で加熱溶解する。放冷後、メチルレッド指示薬 1 滴を加え、溶液が赤色から黄色に変わるまでアンモニア水を加える。溶液の色がふたたび赤色に変わるまで 7.2 mol/l H₂SO₄ を加え、さらに 1 滴過剰に加える。溶液を電着槽に移し、電着板¹⁷⁾ を陰極、白金線を陽極として電流 1.0 A で 3 時間通電を行い、通電したままアンモニア水 3 滴を加え、さらに 1 分間通電を続けたのち通電を止める。電着槽内の溶液をビーカーに移したのち、水で電着槽を洗浄し、洗液を溶液に加える¹⁸⁾。電着板を取り出し、水、エタノールで順次洗浄し、乾燥したのち、赤熱する程度で数秒間加熱し、放冷¹⁹⁾ して放射能測定試料とする。

測定 : 1.4.1(1) に従って放射能を測定する²⁰⁾。

計算 : 試料中の ²³⁸Pu または ²³⁹Pu + ²⁴⁰Pu の放射能濃度(A_{Pu} ± ΔA_{Pu}) を次式から求める²¹⁾。

$$A_{Pu} \pm \Delta A_{Pu} = \frac{n_{Pu} \cdot D}{n_{add} \cdot W} \pm$$

$$A_{Pu} \left\{ \left(\frac{\Delta n_{Pu}}{n_{Pu}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta n_{add}}{n_{add}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta D}{D} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

A_{Pu}, ΔA_{Pu} : 試験に供した飲料水中の定量核種の放射能濃度および統計誤差(Bq/l)

n_{Pu} : 定量核種の正味の計数率(cps)

Δn_{Pu} : 定量核種の正味の計数率の統計誤差(cps)

D : トレーサーとして添加した核種(²³⁶Pu または ²⁴²Pu) の放射能(Bq)

ΔD : 添加核種の放射能の誤差(Bq)

n_{add} : 計測試料中の添加核種の正味の計数率(cps)

Δn_{add} : 計測試料中の添加核種の正味の計数率の誤差(cps)

W : 試料に供した飲料水の量(l)

〔注解〕

1) 新しい樹脂または使用済みの樹脂は、次の方法によりコンディショニングを行ったのち、試験に用いる。樹脂を入れたビーカーに 5 倍容量の水を加え十分かくはんしたのち、傾斜法により上清と細粉を除く(バッチ法)。この操作を数回繰り返す。次に、それぞれ樹脂の 5 倍容量の液を用いて、1 mol/l HCl で 2 回、1 mol/l NaOH で 2 回、水で 2 回、1 mol/l HCl で 2 回の順で、バッチ法により樹脂のコンディショニングを行う。最後に上清の pH が 2 程度になるまで樹脂を水洗し保存する。陰イオン交換樹脂は、Dowex 1×8 相当品を用いる。

2) 試料採取時に、飲料水 1 l に対して 14 mol/l HNO₃ 1 ml を加える。

3) 分析の目的によっては、試料量を 1~10 l 相当量で測定す

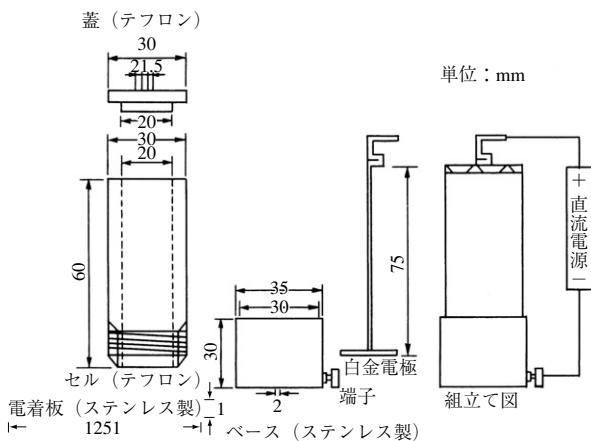


図 2.5.10-1 Pu 定量のための電着槽

ることが可能である。その際、用いる試薬量などのサイズを変えずに分析できるが、試料量に応じて飲料水での定量下限値が低下する。試料量 1 l の場合の定量下限値は、1~2 mBq/l 程度。10 l の場合は、0.2 mBq/l 程度である。

4) 加える放射能は内標準であるので、添加量を正確に加えること。

5) Pu が共沈している Fe(OH)₃ の沈殿

6) 加熱することにより、沈殿が熟成する。

7) 1300×g で 10 分間程度で分離できる。

8) 温かい 8.5 mol/l HNO₃ を遠心管に加えるとよい。

9) 溶液が冷えると Pu が不溶性ケイ酸塩などに取り込まれ、Pu の回収率が低下することがある。

10) 吸引ろ過を行い、300 ml ビーカーで受ける。

11) 乾固すると、Pu が不溶性ケイ酸塩などに取り込まれ、Pu の回収率が低下することがある。

12) Pu を Pu(IV) にそろえる。

13) 過剰な H₂O₂ の分解が終わると発泡が生じなくなる。

14) 残さがないときも、ろ紙を少量の 8.5 mol/l HNO₃ で洗浄する。

15) Pu(IV) を Pu(III) に還元し、樹脂から溶離する。放置する 1 時間は、還元に必要な時間である。

16) 乾固物が着色しているときは、さらに 14 mol/l HNO₃ 1 ml と H₂O₂ 4~5 滴を加え、加熱乾固を行う。

17) ステンレス鋼の電着板は、あらかじめ中性洗剤、水で順次洗浄し、油分を除いて使用する。洗浄した電着板は素手で直接触れないこと。

18) Pu の回収率が極めて低い (10% 以下) のときは、Pu の分離および電着をやり直すことができる。詳細は文献 1) を参照のこと。

19) 電着面に手を触れないよう注意する。

20) スペクトルに大きなテーリングが生じたり、U またはトリウムの影響が認められたときは、Pu の分離が不完全なためである。この場合は、電着した測定試料から Pu の分離および電着をやり直すことができる (文献 1)。

21) この場合の放射能の算出においては、定量する核種と添加した核種の正味の計数率、添加した核種の放射能のみが必要であり、計数効率および回収率は必要ない。

(2) ICP/質量分析法による定量

試料中の Pu を Fe(OH)₃ 沈殿に共沈させたのち、イオン交換クロマトグラフィーにより Pu を分離し、ICP/質量分析装置により質量数 239 (²³⁹Pu) と 240 (²⁴⁰Pu) を測定する。

〔試薬〕 ① ²⁴²Pu 標準溶液：0.02 Bq/ml 程度

② 2.5.10 1) (1) 〔試薬〕 に同じ

③ HClO₄：70%

④ NH₄I・HCl 溶液：NH₄I 5 g を水に溶解し、全量を 100 ml にする。この溶液に 12 mol/l HCl 233 ml を加え混合する。この溶液は使用前に調製する。

⑤ 陰イオン交換樹脂カラム：2.5.10 1) (1) 〔試薬〕 に同じ

〔装置〕 ① ポリエチレン容器：容量 100 l

② ICP/質量分析装置

③ 超音波ネブライザー

〔プルトニウムの捕集〕 2.5.10 1) (1) 〔プルトニウムの捕集〕 に同じ。ただし、標準溶液は ²⁴²Pu 標準溶液を用いる。

〔試験操作〕 Pu の分離：試験溶液を陰イオン交換樹脂カラムに 1 ml/min で流し、流出液は捨てる。次に、8.5 mol/l HNO₃ 120 ml 次いで 10 mol/l HCl 300 ml を 1 ml/min で流し、流出液は捨てる。NH₄I・HCl 溶液 20 ml を 0.5 ml/min で流したのち 1 時間放置し、さらに NH₄I・HCl 溶液 30 ml を 0.5 ml/min で流し、これらの流出液を 100 ml ビーカーに受ける¹⁾。流出液に 14 mol/l HNO₃ 5 ml を加えたのち、ホットプレート上で蒸発乾固²⁾して測定試料調製用試料とする。

測定試料溶液の調製：測定試料調製用試料に 1 mol/l HNO₃ 5 ml を加え、時計皿で覆ったのちホットプレート上で加熱して乾固物を溶解する。放冷後、溶液を 1 mol/l HNO₃ を用いて 25 ml メスフラスコに移し、定容として測定試料溶液とする。

測定：超音波ネブライザーを装備した ICP/質量分析装置に 1 mol/l HNO₃ を導入し³⁾、トーチまでの経路を洗浄する。チューニング溶液⁴⁾を導入し、感度とマス軸を調整する。測定する質量数 (m/z ：238⁵⁾, 239, 240, 242)、分解能、測定時間などの条件を設定する⁶⁾。²³⁹Pu および ²⁴²Pu を含む溶液を導入し、感度を確認する。1 mol/l HNO₃ を導入して経路を洗浄後、測定試料溶液を導入し測定する。

計算：試料中の ²³⁹Pu および ²⁴⁰Pu 放射能濃度 (A_{Pu}) を次式から求める。

$$A_{Pu} = (I_{Pu}/I_{add}) \cdot D \cdot R_{add} \cdot (M_{Pu}/242) \cdot R_{Pu}/W$$

A_{Pu} ：試験に供した飲料水中の定量核種の放射能濃度 (Bq/l)

I_{Pu} ：定量核種の ICP/MS 強度

I_{add} ：トレーサー (²⁴²Pu) の ICP/MS 強度

D ：トレーサー (²⁴²Pu) の添加量 (Bq)

R_{add} ：トレーサー (²⁴²Pu) の放射能 (Bq) から重量 (g) への換算係数 (6.83×10^{-9})

M_{Pu} ：定量核種の質量 (239 または 240)

R_{Pu} ：定量核種の重量 (g) から放射能 (Bq) への換算係数 (²³⁹Pu： 2.30×10^9 , ²⁴⁰Pu： 8.40×10^9)

W ：試験に供した飲料水の量 (l)

〔注解〕

- 1) Pu(IV) を Pu(III) に還元し、樹脂から溶離する。
- 2) 乾固物が着色しているときは、さらに 14 mol/l HNO₃ 1 ml と HClO₄ 数滴を加え、加熱乾固する。
- 3) 試料導入量は 2 ml/min 程度とする。
- 4) Y または Tl の標準溶液 (10 ng/ml 程度) を用いる。
- 5) U の分子イオン (²³⁸UH⁺) による ²³⁹Pu 定量への妨害がないことを確認するためにモニターしており、²³⁸Pu を定量するためではない。
- 6) 測定条件の一例を次表に示す。

ICP/MS の測定条件例

機器：日本電子製 JMS-PLASMAX 2

分解能：500/mass

測定核種	m/z	印加電圧 (V)	測定時間 (sec)	測定回数 (回)
²³⁹ Pu	239	2000	60	3
²⁴⁰ Pu	240	2000	60	3
²⁴² Pu	242	2000	60	3

2) 牛乳

(1) α 線測定による定量

試料を灰化したのち、イオン交換クロマトグラフィーによりPuを分離し、電気分解によりステンレス鋼板上に析出させたPuの α 線を測定する。

【試薬】2.5.10 1) (1)〔試薬〕に同じ

【装置】2.5.10 1) (1)〔装置〕に同じ

【灰化試料の調製】¹⁾牛乳1lをビーカーにはかりとり、重量既知の磁製皿に少量ずつ移し入れ、ガスコンロ上で蒸発乾固したのち、徐々に温度を上げて炭化する。炭化物を磁製皿の中で砕いたのち、電気炉中で450℃で約15時間灰化し、デシケーター中で放冷したのち、その重量を測定し、灰分を次式により求める。

$$\text{灰分(g/l)} = \frac{W_A}{V_S}$$

W_A : 灰化試料重量(g)

V_S : 生試料容量(l)

【試験操作】Puの分離：牛乳500ml相当の灰化試料を1lのビーカーにとり、水で湿したのち²³⁶Puまたは²⁴²Pu標準溶液²⁾2mlと14mol/l HNO₃50mlを加えて時計皿で覆い³⁾、ホットプレート上で加熱乾固する。放冷したのち、14mol/l HNO₃20mlとH₂O₂5mlを加えホットプレート上で蒸発乾固する。乾固物が白色になるまで14mol/l HNO₃20mlとH₂O₂による操作を繰り返す。乾固物に8.5mol/l HNO₃150mlを加えホットプレート上で加熱溶解する。放冷したのち、溶液をガラス繊維ろ紙(GA-100)を用いてろ過し、ろ紙上の残さを8.5mol/l HNO₃10mlで洗浄して、ろ液と洗液を合わせる。以下2.5.10 1) (1)〔試験操作〕に従って操作する。

電気分解：2.5.10 1) (1)〔試験操作〕に同じ

測定：2.5.10 1) (1)〔試験操作〕に同じ

計算：2.5.10 1) (1)〔試験操作〕に同じ

ただし、 $A_{Pu} \pm \Delta A_{Pu}$ ：試験に供した試料中の定量核種の放射能濃度およびその統計誤差(Bq/l, Bq/kg)。

【注解】

1) 灰分は、通常7g/l程度である。

2) 加える放射能は内標準であるので、添加量は正確に加えること。

3) 発泡に注意しつつ、少量ずつ加える。

(2) ICP/質量分析法による定量

試料を灰化したのち、イオン交換クロマトグラフィーによりPuを分離し、ICP/質量分析装置により質量数239(²³⁹Pu)と240(²⁴⁰Pu)を測定する。

【試薬】2.5.10 1) (2)〔試薬〕に同じ。(ただし、Fe担体溶液は不要)

【装置】2.5.10 1) (2)〔装置〕に同じ

【灰化試料の調製】¹⁾2.5.10 2) (1)に同じ

【試験操作】Puの分離：牛乳500ml相当の灰化試料を1000mlビーカーにとり、水で湿したのち²⁴²Pu標準溶液2mlと14mol/l HNO₃50mlを加えて時計皿で覆い、ホットプレート上で蒸発乾固する。放冷したのち、14mol/l

HNO₃20mlとH₂O₂5mlを加えホットプレート上で蒸発乾固する。乾固物が白色になるまで14mol/l HNO₃20mlとH₂O₂による操作を繰り返す。乾固物に8.5mol/l HNO₃150mlとH₂O₂1mlを加え、発泡がなくなるまで加熱を続ける。放冷後、ガラス繊維ろ紙(GA-100)を用いて溶液を吸引ろ過し、ろ紙上の残さを8.5mol/l HNO₃で洗浄して、ろ液と洗液を合わせて試験溶液とする。以下2.5.10 1) (2)〔試験操作〕に従って操作する。

【注解】

1) 牛乳の灰分は、7g/l程度である。

3) 農作物・海産物

(1) α 線測定による定量

試料を灰化したのち、イオン交換クロマトグラフィーによりPuを分離し、電気分解によりステンレス鋼板上に析出させ、Puの α 線を測定する。

【試薬】2.5.10 1) (1)〔試薬〕に同じ

【装置】2.5.10 1) (1)〔装置〕に同じ

【灰化試料の調製】¹⁾生試料1kg程度を水で手早く洗い²⁾、付着している砂などを取り除く。ざるに入れて水を切り、ろ紙で押えて試料に付着している水を除く。重量既知の磁製皿にはかりとり、これを徐々に加温して乾燥したのち、直火で加熱し炭化する。炭化物を磁製皿の中で砕いたのち電気炉中で450℃で灰化し、デシケーター中で放冷したのち、その重量を測定し、灰分を次式により求める。

$$\text{灰分(\%)} = \frac{W_A \times 100}{V_S}$$

W_A : 灰化試料重量(g)

V_S : 生試料重量(g)

【試験操作】プルトニウムの分離：生試料0.5kg相当の灰化試料を1lのビーカーにはかりとり、水で湿したのち²³⁶Puまたは²⁴²Pu標準溶液2ml³⁾と14mol/l HNO₃50mlを加えて時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱乾固する。放冷したのち、14mol/l HNO₃20mlとH₂O₂5mlを加えホットプレート上で蒸発乾固する。乾固物が白色になるまで14mol/l HNO₃20mlとH₂O₂による操作を繰り返す。乾固物に8.5mol/l HNO₃150mlを加えホットプレート上で加熱溶解する。放冷したのち、溶液をガラス繊維ろ紙(GA-100)を用いてろ過し、ろ紙上の残さを8.5mol/l HNO₃10mlで洗浄して、ろ液と洗液を合わせる。以下2.5.10 1) (1)〔試験操作〕に従って操作する。

電気分解：2.5.10 1) (1)〔試験操作〕に同じ

測定：2.5.10 1) (1)〔試験操作〕に同じ

計算：2.5.10 1) (1)〔試験操作〕に同じ。ただし、 $A_{Pu} \pm \Delta A_{Pu}$ ：試験に供した灰試料中の定量核種の放射能濃度およびその統計誤差(Bq/kg)

【注解】

1) 灰分率(%)は、ほうれんそう；1.6、だいこん；0.6、玄米；1.3、精白米；0.6、よもぎ；2.2、海産物；1~5程度

2) 穀物は、水洗いをせず、乾燥、灰化、炭化を行う。

3) 加える²³⁶Puまたは²⁴²Puの放射能は内標準であるので、

添加量を正確に加えること。

- 4) 発泡に注意して少量ずつ加える。

(2) ICP/質量分析法による定量

試料を灰化したのち、イオン交換クロマトグラフィーにより Pu を分離し、ICP/質量分析装置により質量数 239 (^{239}Pu) と 240 (^{240}Pu) を測定する。

【試薬】 2.5.10 1) (2) [試薬] に同じ(ただし、Fe 担体溶液は不要)

【装置】 2.5.10 1) (2) [装置] に同じ

【灰化試料の調製】¹⁾ 2.5.10 3) (1) に同じ

【試験操作】 Pu の分離：生試料 0.5 kg 相当の灰化試料を 1 l ビーカーにはかりとり、水で湿したのち ^{242}Pu 標準

溶液 2 ml と 14 mol/l HNO_3 50 ml を加えて時計皿で覆い、ホットプレート上で蒸発乾固する。放冷したのち、14 mol/l HNO_3 20 ml と H_2O_2 5 ml を加えホットプレート上で蒸発乾固する。乾固物が白色になるまで 14 mol/l HNO_3 20 ml と H_2O_2 による操作を繰り返す。乾固物に 8.5 mol/l HNO_3 150 ml と H_2O_2 1 ml を加え、発泡がなくなるまで加熱を続ける。放冷後、ガラス繊維ろ紙(GA-100)を用いて溶液を吸引ろ過し、ろ紙上の残さを 8.5 mol/l HNO_3 で洗浄して、ろ液と洗液を合わせて試験溶液とする。以下 2.5.10 1) (2) [試験操作] に従って操作する。

【注解】

- 1) 穀物は水洗いをせず、乾燥、炭化、灰化を行う。