

放射性ストロンチウム分析法
改訂案

目次

第 1 章	序 論	1
第 2 章	降下物	4
2.1	イオン交換法	4
2.1.1	装置・器具・試薬	4
2.1.2	イオン交換樹脂のコンディショニング及びカラム作製	7
2.1.3	分析操作	7
2.1.4	回収されたストロンチウムの定量	10
2.2	発煙硝酸法	13
2.2.1	装置・器具・試薬	13
2.2.2	分析操作	16
2.2.3	回収されたストロンチウムの定量	18
第 3 章	大気浮遊じん	19
3.1	イオン交換法	19
3.1.1	装置・器具・試薬	19
3.1.2	イオン交換樹脂のコンディショニング及びカラム作製	22
3.1.3	分析操作	22
3.1.4	回収されたストロンチウムの定量	22
3.2	発煙硝酸法	23
3.2.1	装置・器具・試薬	23
3.2.2	分析操作	26
第 4 章	陸 水	27
4.1	イオン交換法	27
4.1.1	装置・器具・試薬	27
4.1.2	イオン交換樹脂のコンディショニング及びカラム作製	29
4.1.3	分析操作	30
4.1.4	安定ストロンチウムの定量*	30
4.1.5	回収されたストロンチウムの定量	32
4.2	発煙硝酸法	35
4.2.1	装置・器具・試薬	35
4.2.2	分析操作	38
4.2.3	安定ストロンチウムの定量	38
4.2.4	回収されたストロンチウムの定量	38
第 5 章	海 水	39
5.1	イオン交換法	39
5.1.1	装置・器具・試薬	39
5.1.2	イオン交換樹脂のコンディショニング及びカラム作製	42
5.1.3	分析操作	42
5.1.4	安定ストロンチウムの定量	43
5.1.5	回収されたストロンチウムの定量	43
5.2	発煙硝酸法	44
5.2.1	装置・器具・試薬	44
5.2.2	分析操作	47

5.2.3	安定ストロンチウムの定量	48
5.2.4	回収されたストロンチウムの定量	48
第 6 章	土壌・海底土	49
6.1.1	装置・器具・試薬	49
6.1.2	イオン交換樹脂のコンディショニング及びカラム充填	52
6.1.3	分析操作	52
6.1.4	安定ストロンチウムの定量	53
6.1.5	回収されたストロンチウムの定量	54
6.2	発煙硝酸法	55
6.2.1	装置・器具・試薬	55
6.2.2	分析操作	58
6.2.3	安定ストロンチウムの定量	58
6.2.4	回収されたストロンチウムの定量	58
第 7 章	灰試料	59
7.1	イオン交換法	59
7.1.1	装置・器具・試薬	59
7.1.2	イオン交換樹脂のコンディショニング及びカラム作製	61
7.1.3	分析操作	62
7.1.4	安定ストロンチウムの定量	62
7.1.5	カルシウムの定量	64
7.1.6	回収されたストロンチウムの定量	66
7.2	発煙硝酸法	67
7.2.1	装置・器具・試薬	67
7.2.2	分析操作	70
7.2.3	安定ストロンチウムの定量	70
7.2.4	カルシウムの定量	70
7.2.5	回収されたストロンチウムの定量	70
第 8 章	測定	71
8.1	装置・器具・試薬	71
8.1.1	装置・器具・試薬	71
8.2	イットリウム 90 の分離 (ミルキング)	73
8.2.1	水酸化鉄(III)共沈法	73
8.2.2	シュウ酸イットリウム沈殿法	73
8.3	放射能測定試料のマウント法	74
8.4	放射能測定の手順	76
8.4.1	ストロンチウム 90 の定量法	77
8.4.2	ストロンチウム 89 の定量法	80
8.5	不確かさ	84
8.6	検出下限値	85
第 9 章	品質保証	87
9.1	内部精度管理	87
9.1.1	トレーサビリティの確保	87
9.1.2	日常点検	87
9.2	外部精度管理	88
9.2.1	試験所間比較	88

9.2.2 技能試験	89
解 説	97
解説 A イオン交換法の検討	98
解説 B 海水試料の予備濃縮	101
解説 C 不確かさの評価例	103
解説 D 検出下限値の計算例	116
参 考	123
参考 A 固相抽出法	124
参考 B 質量分析法	126
参考 C シュウ酸塩法	131
付 録	140
付録 1 ストロンチウム 90 等の核データと壊変図	141
付録 2 用語の解説	142
付録 3 クロスチェック分析結果等	145
付録 4 分析フロー	149
参考文献	185

第 1 章 序 論

ストロンチウムは周期表で 2 族（アルカリ土類金属）に属しており、カルシウムやバリウムなどの同族元素と化学的挙動が類似している。ストロンチウムの放射性同位体は複数存在するが、その半減期や放出する放射線の性状により、環境放射線モニタリングにおいてはストロンチウム 89 及びストロンチウム 90 が対象となる。両核種ともに β^- 壊変により β 線を放出する「純 β 放出核種」である。その半減期はストロンチウム 89 が 50.53 日、ストロンチウム 90 が 28.74 年である（付録 1 参照）。

放射性ストロンチウムは主にウラン 235 等の核分裂により生成され、その核分裂収率が高いことで知られている。体内に入るとカルシウムと共に骨組織に沈着し、骨髄被ばく等の影響を与えることとなる。そのため、大気圏内核実験や原子力発電所事故等により環境中に放出されると放射性ヨウ素や放射性セシウムと共に、被ばく線量評価上重要な核種としてモニタリングする必要がある核種である。

本測定法は、大気圏内核実験に起因する放射性降下物による環境影響評価の必要性から昭和 35 年に初版が制定されて以降、数回の改訂を経ている間に、一般環境中の環境放射線モニタリングのみならず、原子力発電所等の施設周辺環境放射線モニタリングにおける放射性ストロンチウムの分析法としても用いられてきた。本測定法は放射性ストロンチウムのうち、環境放射線モニタリング上で重要となるストロンチウム 89 及びストロンチウム 90 の定量法について、環境放射能分析の一般的な手法を定めたものである。

前回の改訂は平成 15 年に行われ、社会情勢や分析機器等の性能向上を反映させて行われた。主な内容としては、主たる分析法である発煙硝酸法で用いられる発煙硝酸が取り扱い上注意を要する試薬であり、水質汚濁防止法において硝酸化合物等の排水基準が設定されたこと等を踏まえ、分析操作上安全性の高いイオン交換法を主たる分析法とした。また、安定ストロンチウム等の定量法として誘導結合プラズマ発光分光分析法（以下、「ICP 発光分光分析法」という）が追加された。更に、イオン交換法においては、前処理手順の追加やイオン交換樹脂量の増加により、分析試料中のカルシウム 5 g までの試料並びに海水試料の供試量 40 L まで適用範囲が拡大された。

今回の改訂では、前回の改訂から主たる分析方法に大きな変更はないものの、主たる分析方法として記載していたシュウ酸塩法については分析対象核種がストロンチウム 90 のみであることや、利用する分析機関が少ないことから、一部の試料について分析方法を参考に記載することに留めた。また、牛乳の灰試料のみに適用されていた溶媒抽出法については、こちらも分析対象核種がストロンチウム 90 のみであること、対象試料が限定的であるうえ、その試料もイオン交換法又は発煙硝酸法で分析が行われており、利用する分析機関がないことから削除することとした。

また、分析技術の維持・向上のための内部及び外部精度管理についても記載することとし、あわせて、近年導入が広がっている不確かさの評価方法並びに、これまで記載のなかった検出下限値の算出方法について、Kaiser 法の他に、ISO 11929 に基づく検出下限値の算出方法について新たに記載することとした。

なお、現在、放射性ストロンチウム分析法への適用が検討されている手法のうち、固相抽出を用いた化学分離法及び質量分析計を用いた放射性ストロンチウムの定量法について、その一部を参考として記載した。これらは平成 23 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災に伴う東京電力福島第一原子力発電所事故（以下、「福島第一原発事故」という）における緊急時モニタリングにおいて、従来の方法では分析結果を得るまでに約 1 ヶ月程度の期間が必要であったため、より短期間で分析結果が得られる手法が必要とされ開発されたものである。これらは標準的なモニタリング手法ではないが、現行法よりも供試量が少なく迅速に分析結果が得られる手法であることから、参考として記載することとした。

上記の他に、他の放射化学分析法に比べて分析工程が長いことから、分析機関における分析技術の継承が難しい面があるため、文章のみでは操作や試料の状態がイメージしにくい部分については写真等を追加した。

以下に、本測定法における主たる分析法であるイオン交換法及び発煙硝酸法の概要を示す。また、次項に本測定法におけるストロンチウム 90 の分析目標レベルを表 1.1 として試料種類毎に示す。

イオン交換法：

強酸性陽イオン交換樹脂を詰めたカラムを用い、陽イオン交換樹脂 に対する陽イオン金属の分配係数の差を利用して、ストロンチウムとカルシウム等の他のアルカリ土類金属元素を分離する方法。樹脂カラムの交換容量を超えるほどカルシウムを多量に含む試料の場合、複数の樹脂カラムを用いて対処する。

発煙硝酸法：

硝酸の比重 1.45（硝酸濃度約 77 %）における硝酸ストロンチウムと硝酸カルシウムの溶解度の差を利用してストロンチウムとカルシウムを分離する方法。一度の操作でカルシウムを完全に分離除去することができないため、硝酸塩沈殿の生成を繰り返す必要があるため、発煙硝酸の取り扱いには十分に注意する。また、カルシウム以外の同族元素の分離除去操作も別途必要になる。

なお、放射性ストロンチウムの分析法については、本測定法に記載されている分析法の他に、放射能測定法シリーズ No. 23「液体シンチレーションカウンタによる放射性核種分析法」にも記載されている。本測定法は環境放射線モニタリングで用いられる一般的な手法を示しているが、日々進歩する分析技術も含めた新技術を否定するものではなく、分析の目的や精度に応じて分析法を選択すればよい。

表 1.1 試料種類毎の分析供試量及びストロンチウム 90 の検出可能レベル

試料名	分析供試量	検出可能レベル	単位
降下物	0.5 m ²	0.07	MBq/km ²
大気浮遊じん	10000 m ³	0.004	mBq/m ³
陸水	100 L	0.4	mBq/L
海水	40 L	0.9	mBq/L
土壌・海底土	100 g 乾土	0.4	Bq/kg 乾土
灰試料	1 kg 生相当	0.04	Bq/kg 生

*低バックグラウンド 2π ガスフロー計数装置の計数効率 25%、バックグラウンド計数率 0.4cpm、測定時間 60 分、ストロンチウム回収率 80%とする。

第 2 章 降下物

降下物中の放射性ストロンチウムは、1 か月分の試料を蒸発法などにより濃縮後、イオン交換法、発煙硝酸法により定量する。

2.1 イオン交換法

2.1.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 遠心分離機: 3000 rpm で 10 分間使用可能なもの
- 2) 電気炉: 450°C~600°C、昇温時間 3 時間、保持時間 3 時間~48 時間を設定可能なもの
- 3) 電気乾燥器: 室温~120°C程度まで温度指定が可能なもの
- 4) アスピレーター: 実行排気速度 12~15 L/min 程度、到達圧力 6.6×10^3 程度
- 5) ICP 発光分光分析装置
- 6) 原子吸光分析装置

(2) 器具

- 1) ホットプレート: 80°C~250°C程度に設定可能なこと
- 2) 全量ピペット(またはマイクロピペット): 5 mL、10 mL
- 3) 蒸発皿
- 4) ビーカー: 100 mL、200 mL、500 mL、1 L、2 L、3 L、5 L
- 5) 時計皿: 75 mm ϕ 、105 mm ϕ 、120 mm ϕ
- 6) ろ紙
 - No.5A: 11 cm ϕ
 - No.5C: 11 cm ϕ 、9 cm ϕ 、18.5 cm ϕ 、24 mm ϕ
 - メンブレンフィルター (孔径 0.45 μ m、11 cm ϕ)、(孔径 0.45 μ m、25 mm ϕ)
 - ガラスファイバーろ紙 185 mm ϕ (GA200)
- 7) 漏斗: 65 ϕ \times 8 \times 150 mm
- 8) ブフナー漏斗: 90 mm ϕ 、110 mm ϕ
- 9) 吸引瓶: 硬質ガラス製、1 L
- 10) ガラスフィルター: ポアサイズ 10-16 μ m
- 11) クロマト管: ガラス製ジョイント付、内径 30 ϕ 、カラム長 30 cm
- 12) 分液漏斗: 500mL 玉形上 24/40 下 24/40
- 13) 分離型フィルター: ガラス製、後述図 8.1 参照
- 14) 試料皿: 1 インチ ϕ \times 6.2 mm ステンレス製
- 15) デシケーター: 真空タイプが望ましい。乾燥剤を置くタイプでも良い。
- 16) ろ紙ばさみ: 後述図 8.3 参照

(3) 試薬

日本工業標準規格(JIS)の試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。本文中の質量及び容量の数字は、単に調製の割合を例示したもので、調製に当たっては必要に応じて適宜増減する。また、体積 a の試薬と体積 b の水を混合した調製試薬は試薬名 (a+b) と記載する*1。

- 1) 塩酸(HCl)^{*2, *3, *4} : 質量分率 35.0%~37.0% (約 12 mol/L)、密度 1.18 g/mL
 - ・ 6 mol/L 塩酸 (塩酸(1+1)) : 水 1 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 3 mol/L 塩酸 (塩酸(1+3)) : 水 3 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 1 mol/L 塩酸 (塩酸(1+11)) : 水 11 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.5 mol/L 塩酸 (塩酸(1+23)) : 水 23 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
- 2) 硝酸(HNO₃)^{*2, *3, *4} : 質量分率 60%~61% (約 13 mol/L)、密度 1.38 g/mL
 - ・ 王水: 塩酸 3 容に硝酸 1 容を加えて混合する。使用直前に調製する。
- 3) アンモニア水(NH₃)^{*2, *3, *4} : 質量分率 28.0%~30.0% (約 15 mol/L)、密度 0.90 g/mL
 - ・ 0.15 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+100)) : 水 100 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.03 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+500)) : 水 500 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
- 4) シュウ酸二水和物(H₂C₂O₄·2H₂O)^{*3, *4} : 質量分率 99.5%以上
- 5) 水酸化ナトリウム(NaOH)^{*3, *4} : 質量分率 97.0%以上
 - ・ 6 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 (水酸化ナトリウム溶液(24W/V%)) : 水酸化ナトリウム 240g を水に溶解して 1L とする。
- 6) 硝酸ストロンチウム(Sr(NO₃)₂)^{*5} :
 - ・ ストロンチウム担体溶液(10 mgSr/mL) : 硝酸ストロンチウムを 300℃で 2~3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷後、24.15 g を 1 L メスフラスコに移し、水を標線まで加える。
- 7) 塩化鉄(Ⅲ)六水和物(FeCl₃·6H₂O)^{*3} :
 - ・ 塩化鉄(Ⅲ)溶液(5 mgFe/mL) : 塩化鉄(Ⅲ)六水和物 6.0 g を 500 mL ビーカーに取り、塩酸(1+1) 5 mL 及び水に溶解して 250 mL とする

*** 同様の脚注を追加予定**

^{*1} JIS K 0050:2019「化学分析方法通則」では、「水との混合比で表す事ができる試薬」に記載の純度、モル濃度及び密度の試薬にのみ適用できるとされている。純度や質量分率の違いによる誤使用を避けるため、本項ではモル濃度も併記する。

^{*2} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質 (大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*3} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*4} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*5} 消防法で危険物第 1 類 (酸化性固体) に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

8) 炭酸カルシウム (CaCO₃) :

- ・カルシウム担体溶液 (50 mgCa/mL) : 炭酸カルシウム 125 g を 1 L ビーカー^{*6}に取り、水 500 mL を加え、塩酸を少しずつ加えて完全に溶解し、水を加えて 1 L とする。

9) 塩化アンモニウム^{*7} (NH₄Cl) : 質量分率 99.5%以上

10) 酢酸アンモニウム (CH₃COONH₄) : 質量分率 97.0%以上

- ・2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 (15.4W/V%) : 酢酸アンモニウム 154 g を水に溶解して 1 L とする。

11) 炭酸アンモニウム ((NH₄)₂CO₃) :

- ・炭酸アンモニウム溶液 (飽和) : 炭酸アンモニウム 200g と水 250ml をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。

12) シュウ酸アンモニウム一水和物 ((NH₄)₂C₂O₄·H₂O)^{*8} :

- ・シュウ酸アンモニウム溶液 (飽和) : シュウ酸アンモニウム一水和物 30 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解のシュウ酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体のシュウ酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- ・0.014 mol/L シュウ酸アンモニウム溶液 (0.2W/V%) : シュウ酸アンモニウム一水和物 2g を水に溶解して 1 L とする。

13) 炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) :

- ・炭酸ナトリウム溶液 (飽和) : 炭酸ナトリウム溶液 (飽和) : 炭酸ナトリウム 110 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸ナトリウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸ナトリウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。

14) 硝酸ランタン六水和物 (La(NO₃)₃·6H₂O)^{*9} : 質量分率 95.0%以上

- ・0.006 mol/L 硝酸ランタン溶液 (0.2W/V%) : 硝酸ランタン六水和物 2.66 g を水に溶解して 1 L とする。

15) メタノール (CH₃OH)

16) エタノール (C₂H₅OH)

17) pH 試験紙 : pH 範囲 1~11

18) ブロモクレゾールグリーン (BCG) 溶液 (0.04W/V%) : pH 試験用

^{*6} 塩酸での溶解時に激しく発泡する。メスフラスコでは栓が吹き飛ぶ危険があるので、ビーカーでの調製が望ましい。

^{*7} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*8} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*9} 消防法で危険物第1類 (酸化性固体) に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

19) フェノールフタレイン：

- ・フェノールフタレイン溶液：フェノールフタレイン 0.5g を 500 mL ビーカーに取り、エタノール 250 mL に溶解し、水を加えて 500 mL にする。

20) 強酸性陽イオン交換樹脂（100～200 メッシュ）：架橋度 8%、100～200 メッシュ

21) 強酸性陽イオン交換樹脂（50～100 メッシュ）：架橋度 8%、50～100 メッシュ

2.1.2 イオン交換樹脂のコンディショニング及びカラム作製

- 1) 強酸性陽イオン交換樹脂（100～200 メッシュ）をビーカーに取る。
- 2) 水を加えて膨潤させ、よくかき混ぜた後静置する。
- 3) 傾斜法により、細かい樹脂、可溶性不純物等を除く。
- 4) 上澄み液が透明になるまで、2)～3) の操作を繰り返す。
- 5) 塩酸(1+1) を樹脂容量とほぼ同量加え、よくかき混ぜた後静置する。
- 6) 傾斜法により、上澄み液を除く。
- 7) 水^{*10}、水酸化ナトリウム溶液(24W/V%)、水^{*10}、塩酸(1+1)、水^{*10}の順で5)～6)の操作を行い、樹脂をコンディショニングする。
- 8) コンディショニングして水素イオン型となった樹脂を、直径 3 cm のクロマト管に長さ 26±0.2 cm になるように詰めて樹脂カラムを作る^{*11,*12}。

2.1.3 分析操作^{*13}

試料は(a)蒸発法^{*14}または(b)強酸性陽イオン交換樹脂（50～100 メッシュ）を用いたイオン交換法^{*15}により前処理した後、(c)強酸性陽イオン交換樹脂（100～200 メッシュ）を用いたイオン交換法による化学分離操作を行う。

(a) 蒸発法

- 1) 降下物全量にストロンチウム担体溶液^{*16}（10 mgSr/mL）を正確に 5 mL 加え、よくかき混ぜる。
- 2) 5 L ビーカーまたは蒸発皿(磁製、直径約 30 cm) を用いて水分を蒸発乾固する。
- 3) 塩酸(1+3) を用いて乾固物を 1 L ビーカーに完全に移す。
- 4) 王水 100 mL を加え時計皿で覆い、ホットプレート上で試料を加熱分解^{*17}する。

^{*10} 上澄み液が pH7 になるまで、水洗を繰り返す。

^{*11} 気泡が入らないように注意する。

^{*12} 分離操作が終わった樹脂カラムに、水 100 mL、塩酸(1+1) 1500 mL、水 1000 mL を順に通すと、樹脂は再生され、繰り返し使用できる。

^{*13} 本法の分離条件は一例である。分離条件は使用する樹脂やロットで異なることがあるので（解説 A 参照）、ストロンチウムとカルシウムについて使用する樹脂ごとに分離曲線を作成することが必要である。

^{*14} γ線スペクトロメトリー等も行う場合に用いる。

^{*15} 放射性ストロンチウム分析のみを行う場合に用いる。

^{*16} セシウム 137 を同時に分析する場合はセシウムの担体も加える。

^{*17} 温度は 200℃程度に設定し、蒸発乾固：気泡の発生による試料の飛散がないよう気を付けながら適宜温度を調整する。沈殿生成：沈殿の沈降を防ぐために、沸騰状態を保つ。

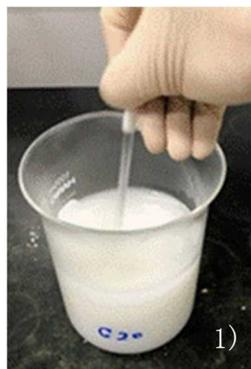
- 5) 試料中に有機物が残っている場合は、さらに硝酸を加え加熱分解する^{*18}。
- 6) 蒸発乾固し、塩酸(1+1) 200 mLを加え、2~3時間加熱した後放冷する。
- 7) ブフナー漏斗とろ紙(No. 5C)を用いて吸引ろ過し、水で洗浄する。
- 8) ろ液と洗液を1 Lビーカーに移し、カルシウム担体溶液(50 mgCa/mL) 5 mLを加え、さらに水を加えて約700 mLとし、分析試料とする。

(b) 強酸性陽イオン交換樹脂(50~100メッシュ)を用いたイオン交換法

- 1) 降下物全量にストロンチウム担体溶液^{*19}(10 mgSr/mL)を正確に5 mL加える。
- 2) よくかき混ぜた後ブフナー漏斗と大型ろ紙(No. 2)を用いて吸引ろ過する。
- 3) 操作(1)のろ液をあらかじめ調製したナトリウムイオン型強酸性陽イオン交換樹脂カラム^{*20}(50~100メッシュ、直径5~6 cm、樹脂容量500 mL)に流速約80 mL/分を通し、陽イオンを吸着させる。流出液は捨てる。
- 4) 塩酸(1+3) 2 Lを流速約20 mL/分を通し、ストロンチウムなどを溶出する。溶出液は3Lビーカーに受ける。
- 5) 操作(1)のろ紙を500°Cで約5時間灰化する。
- 6) 灰を200 mLビーカーに移し、王水20 mLを加え時計皿でおおい、ホットプレート上で蒸発乾固する。
- 7) 乾固物に塩酸(1+1) 40 mLを加え、約30分間ホットプレート上で加熱する。
- 8) ろ紙(No. 5B)を用いてろ過し、塩酸(1+11)と温水で残留物を十分洗浄する。
- 9) ろ液と洗液を操作(4)の溶出液に合わせ、カルシウム担体溶液(50 mgCa/mL) 5 mLを加えて、分析試料とする。

(c) 強酸性陽イオン交換樹脂(100~200メッシュ)を用いたイオン交換法による化学分離

- 1) かき混ぜながら水酸化ナトリウムを少しずつ加えてpH10以上とする^{*21}。
- 2) 炭酸ナトリウム20 gを加え、かき混ぜて炭酸ナトリウムを溶解する。
- 3) 時計皿でおおい加熱沸騰させ、沈殿を熟成する。



^{*18} 有機物が残っているかは乾固物の色味で判断できる場合もあるが、あまり色味が変わらないものもあるため、経験から実施回数を決めておいても良い。

^{*19} セシウム137を同時に分析する場合はセシウムの担体も加える。

^{*20} 樹脂のコンディショニング等は3.1.2にならうが、ナトリウムイオン型とするために最後に水酸化ナトリウム溶液(24W/V%)、水の順で処理する。また、ストロンチウム溶出後、同じ順序で処理するとナトリウムイオン型に再生され、繰り返し使用できる。

^{*21} 発熱するので、十分注意する。pHの確認にはpH試験紙を用いる。

- 4) 放冷し沈殿が沈降するまで静置する^{*22}。
- 5) 上澄み液の大部分を傾斜法で除き、残りを遠心分離する^{*23}。
- 6) 沈殿を塩酸(1+1) に溶解し、1 L ビーカーに移し、水を加えて約 700 mL とする。
- 7) 加熱沸騰した後、シュウ酸 10 g を加え、アンモニア水で pH4.0~4.2 (BCG 溶液、黄色→青緑色) に調整する^{*24}。



*適宜操作画像を追加予定
(ファイルが重くなり過ぎない程度に)

- 8) 再度加熱沸騰させ、沈殿を熟成する。放冷し沈殿が沈降するまで静置する^{*25}。

^{*22} 上澄み液に炭酸ナトリウム溶液(飽和)を滴下し、炭酸塩沈殿の白色の濁りが生じないことを確認する。濁りを生じる場合は、炭酸ナトリウムが不足しているので、炭酸ナトリウムを追加して沈殿生成の操作を繰り返す。

^{*23} ストロンチウムやカルシウム等を炭酸塩として沈殿させ、セシウムやカリウム等を上澄みとして除去する。上澄み液は放射性セシウムの分析に使用できる。

^{*24} pHが高いと鉄が水酸化物として沈殿するので、注意する。

^{*25} 上澄み液にシュウ酸アンモニウム溶液(飽和)を滴下し、シュウ酸塩沈殿の白色の濁りが生じないことを確認する。濁りを生じる場合は、シュウ酸が不足しているので、シュウ酸を追加して沈殿生成の操作を繰り返す。

- 9) 上澄み液の大部分を傾斜法で除く。
- 10) ブフナー漏斗とろ紙(No. 5C) を用いて沈殿を吸引ろ別する。
- 11) シュウ酸アンモニウム溶液(0.2W/V%) 50 mL を3回に分けて洗浄する。
- 12) 沈殿をろ紙ごと蒸発皿(磁製、直径約 10 cm) に移し、乾燥した後 600°C で3時間以上加熱^{*26}する。
- 13) 試料を塩酸(1+3) に溶解し、1 L ビーカーに移す。
- 14) ホットプレート上で蒸発乾固する。
- 15) 塩酸(1+23) 200 mL を加えて乾固物を溶解する。
- 16) ろ紙(No. 5C) を用いてろ過し、塩酸(1+23) で洗浄する。
- 17) ろ液と洗液を合わせ、さらに塩酸(1+23) を加えて約 500 mL とする。
- 18) 試料溶液をイオン交換樹脂カラムに流速 4~6 mL/分を通し、次に水 30 mL を通す。流出液は捨てる。
- 19) 溶離液 A[酢酸アンモニウム溶液(15.4W/V%) -メタノール(容積比 1:1)] 1100 mL を流速 4~6 mL/分を通し、流出液は捨てる^{*27}。
- 20) 溶離液 B[酢酸アンモニウム溶液(15.4W/V%)] 600 mL を流速 4~6 mL/分を通し、ストロンチウムを溶出する。
- 21) 溶出液を加熱し、蒸発乾固する。
- 22) 水 10 mL 及び硝酸 10 mL を加えて乾固物を溶解した後、再度蒸発乾固する。
- 23) 水 20 mL を用い、乾固物を溶解して 100 mL ビーカーに移す。
- 24) 塩化鉄(III)溶液(5 mgFe/mL) 1 mL、塩化アンモニウム 1 g 及びフェノールフタレイン溶液 0.5 mL を加え、加熱して二酸化炭素を追い出す。
- 25) 溶液の色が赤色を呈するまで、アンモニア水を少しずつ加え、水酸化鉄(III) を沈殿させる。
- 26) アンモニア水 1 mL を加え、沈殿を加熱熟成する^{*28}。
- 27) ろ紙(No. 5A) を用いてすみやかにろ過し(このときの日時を「スカベンジング日時」として記録する)、沈殿を温アンモニア水(1+500) で洗浄する。
- 28) ろ液と洗液を 100ml ビーカーに受け、混合液(以下、「スカベンジング^{*29}後の溶液」という。)をよく攪拌する。沈殿は捨てる。

2.1.4 回収されたストロンチウムの定量

(a) 重量法

- a) ストロンチウム 90 の放射能濃度のみを定量する場合

^{*26} 急激な温度変化による蒸発皿の破損を避けるため、昇温時間を3時間程度設けると良い。

^{*27} カルシウム、ビスマス、鉛等が流出する。

^{*28} アンモニア水に二酸化炭素が含まれていると、ストロンチウムが炭酸塩として沈殿してしまう為、二酸化炭素がほとんど含まれていない未開封のアンモニア水を使用する。

^{*29} 24)~28)の操作をスカベンジングという。

- 1) スカベンジング後の溶液に炭酸アンモニウム溶液(飽和) 5 mLを加え、ホットプレート上で炭酸塩沈殿を加熱熟成する。
- 2) 既知質量のガラスフィルター(1G4)を用いて沈殿を吸引ろ別する。
- 3) アンモニア水(1+100)及びエタノールで洗浄する。
- 4) ガラスフィルターを110℃で1時間乾燥する。
- 5) デシケーター中で放冷する。
- 6) 沈殿の質量をはかり、ストロンチウムの回収率を次式により計算する。

$$Y = (W_2/W_1) \times 100$$

Y : ストロンチウムの回収率(%)

W₁ : 加えた担体ストロンチウムの量(mg)

W₂ : 回収されたストロンチウムの量(mg)^{*30}

- 7) 沈殿を2週間以上放置する。

b) ストロンチウム 90 と 89 の放射能濃度を同時に定量する場合

- 1) スカベンジング後の溶液に炭酸アンモニウム溶液(飽和) 5 mLを加え、ホットプレート上で炭酸塩沈殿を加熱熟成する。
- 2) 分離型フィルター (図 9.1 参照)と既知質量のろ紙(No. 5C)を用いて沈殿を吸引ろ別する。
- 3) アンモニア水(1+100)及びエタノールで洗浄する。
- 4) ろ紙上の沈殿を110℃で1時間乾燥する。
- 5) デシケーター中で放冷する。
- 6) 沈殿の質量をはかり、ストロンチウムの回収率を次式により計算する。

$$Y = (W_2/W_1) \times 100$$

Y : ストロンチウムの回収率(%)

W₁ : 加えた担体ストロンチウムの量(mg)

W₂ : 回収されたストロンチウムの量(mg)^{*30}

- 7) ろ紙ごと沈殿をろ紙ばさみによる方法(図 9.3 参照)で固定し、2週間以上放置する。

(b) ICP 発光分光分析法

- 1) スカベンジング後の溶液から正確に0.5 mL分取し、100 mLメスフラスコに入れ、水を標線まで加える。
- 2) 1)で調製した溶液から正確に5 mL分取し、50 mLメスフラスコに入れ、水を標線まで加えて、測定試料用溶液とする。
- 3) 50 mLメスフラスコ4個にストロンチウム標準溶液(50 mgSr/L)をそれぞれ正確に0、1、2、5 mLずつ加え、水を標線まで加えて検量線用溶液(0、1、2、5 mgSr/L)とする。

^{*30} ストロンチウムの質量/炭酸ストロンチウムの質量=0.594。

- 4) ICP 発光分光分析装置を用い、検量線用溶液及び測定試料用溶液の発光強度(測定波長；407.771 nm) を測定する。
- 5) 検量線から測定試料用溶液のストロンチウム濃度 P(mgSr/L) を求め、希釈倍率より回収されたストロンチウム量 W_2 (mg) を求める^{*31}。
- 6) ストロンチウムの回収率を次式により計算する。

$$Y = (W_2/W_1) \times 100$$

Y : ストロンチウムの回収率(%)

W_1 : 加えた担体ストロンチウムの量(mg)

W_2 : 回収されたストロンチウムの量(mg)^{*32}

(c) 原子吸光分析法

- 1) スカベンジング後の溶液から正確に 0.5 mL 分取し、100 mL メスフラスコに入れ、さらに硝酸ランタン溶液(0.2W/V%) を正確に 0.5 mL 加え、水を標線まで加えて、測定試料用溶液とする。
- 2) 100 mL メスフラスコ 3 個にストロンチウム標準溶液(1000 mgSr/L) をそれぞれ正確に 1.5、2.0、2.5 mL ずつ加え、さらに、硝酸ランタン溶液(0.2W/V%) をそれぞれ正確に 0.5 mL ずつ加え、水を標線まで加えて、検量線用溶液(15、20、25 mgSr/L) とする。
- 3) 原子吸光分析装置を用い、検量線用溶液及び測定試料用溶液の吸光度(測定波長；460.7 nm) を測定する。
- 4) 検量線から測定試料用溶液のストロンチウム濃度 P(mgSr/L) を求め、希釈倍率より回収されたストロンチウム量 W_2 (mg) を求める^{*33}。
- 5) ストロンチウムの回収率を次式により計算する。

$$Y = (W_2/W_1) \times 100$$

Y : ストロンチウムの回収率(%)

W_1 : 加えた担体ストロンチウムの量(mg)

W_2 : 回収されたストロンチウムの量(mg)^{*32}

*31 例えば、この希釈倍率では、 $W_2 = P \times 50 \times (100/5) \times (250/0.5) \times (1/10^3)$ (mg) となる。

*32 ストロンチウムの質量/炭酸ストロンチウムの質量=0.594。

*33 例えば、この希釈倍率では、 $W_2 = P \times 100 \times (250/0.5) \times (1/10^3)$ (mg) となる。

2.2 発煙硝酸法

2.2.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 遠心分離機:3000 rpm で 10 分間使用可能なもの
- 2) 電気炉 : 450℃～600℃、昇温時間 3 時間、保持時間 3 時間～48 時間を設定可能なもの
- 3) 電気乾燥器 : 室温～120℃程度まで温度指定が可能なもの
- 4) アスピレーター : 実行排気速度 12～15 L/min 程度、到達圧力 6.6×10^3 程度
- 5) ICP 発光分光分析装置
- 6) 原子吸光分析装置

(2) 器具

- 1) ホットプレート : 80℃～250℃程度に設定可能なこと
- 2) 全量ピペット(またはマイクロピペット):5 mL、10 mL
- 3) メスシリンダー(または分注器)
- 4) 蒸発皿
- 5) ビーカー:100 mL、200 mL、500 mL、1 L、2 L、3 L、5 L
- 6) 時計皿:75 mm φ、105 mm φ、120 mm φ
- 7) ろ紙
 - ・ No.5A : 11 cm φ
 - ・ No.5C : 11 cm φ、9 cm φ、18.5 cm φ、24 mm φ
 - ・ メンブレンフィルター:11 cm φ (孔径 0.45 μm)、25 mm φ (孔径 0.45 μm)
 - ・ ガラスろ紙 185 mm φ
- 8) 漏斗:65 φ × 8 × 150 mm
- 9) ブフナー漏斗:90 mm φ、110 mm φ
- 10) 吸引瓶:硬質ガラス製、1 L
- 11) ろ過鐘
- 12) ガラスフィルター : ポアサイズ 10-16 μm
- 13) クロマト管 : ガラス製ジョイント付、内径 30 φ、カラム長 30 cm
- 14) 共栓付き三角フラスコ、
- 15) 分離型フィルター : ガラス製、後述図 8.1 参照
- 16) 試料皿:1 インチ φ × 6.2 mm ステンレス製
- 17) デシケーター : 真空タイプが望ましい。乾燥剤を置くタイプでも良い。
- 18) ろ紙ばさみ:後述図 8.3 参照

(3) 試薬

日本工業標準規格(JIS)の試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。本文中の質量及び容量の数字は、単に調製の割合を例示したもので、調製に当たっては必要に応じて適宜増減する。また、体積 a の試薬と体積 b の水を混合した調製試薬は試薬名 (a+b) と記載する^{*34}。

- 1) 塩酸(HCl)^{*35, *36, *37} : 質量分率 35.0%~37.0% (約 12 mol/L)、密度 1.18 g/mL
 - ・ 6 mol/L 塩酸 (塩酸(1+1)) : 水 1 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 3 mol/L 塩酸 (塩酸(1+3)) : 水 3 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 1 mol/L 塩酸 (塩酸(1+11)) : 水 11 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
- 2) 硝酸(HNO₃)^{*35, *36, *37} : 質量分率 60%~61% (約 13 mol/L)、密度 1.38 g/mL
 - ・ 王水: 塩酸 3 容に硝酸 1 容を加えて混合する。使用直前に調製する。
- 3) 発煙硝酸 (1.52)^{*35, *36, *37, *38} : 質量分率 97.0%以上 (約 23 mol/L)、密度 1.52 g/mL
- 4) 発煙硝酸 (1.45)^{*35, *36, *37} : 質量分率 77.0%~79.0% (約 18 mol/L)、密度 1.45 g/mL
 - ・ 調製する場合: 水 1 容に発煙硝酸 (1.52) 3 容を流水中で冷却しながら少しずつ加える^{*39}。流水中で十分冷却後、水を少しずつ加え、比重計を用いて比重 1.45 とする。
- 5) 酢酸^{*36, *40} (CH₃COOH) : 質量分率 99.7%以上 (約 17 mol/L 以上)、密度 1.05 g/mL 以上
 - ・ 6 mol/L 酢酸 (酢酸(7+13)) : 水 13 容に酢酸 7 容を加えて混合する。
- 6) アンモニア水(NH₃)^{*35, *36, *37} : 質量分率 28.0%~30.0% (約 15 mol/L)、密度 0.90 g/mL
 - ・ 0.15 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+100)) : 水 100 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.03 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+500)) : 水 500 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。

^{*34} JIS K 0050:2019「化学分析方法通則」では、「水との混合比で表す事ができる試薬」に記載の純度、モル濃度及び密度の試薬にのみ適用できるとされている。純度や質量分率の違いによる誤使用を避けるため、本項ではモル濃度も併記する。

^{*35} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質 (大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*36} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*37} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*38} 消防法で危険物第 6 類 (酸化性液体) に分類される。加熱、衝撃、摩擦を避ける、可燃物や金属を近づけない、他の薬品と接触させない、冷暗所に保存する等の注意が必要である。

^{*39} 発熱が非常に激しいので、冷却しながら少しずつ加え、過熱突沸に十分注意する。

^{*40} 消防法で危険物第 4 類 (引火性液体) に分類される。火気厳禁、引火点より低い温度で保管及び使用する、第 1 類及び第 5 類危険物を近づけない、静電気の発生に気を付ける、小分けする場合は容器の容量いっぱいまで入れない (熱膨張による容器破損のおそれあり) 等の注意が必要である。

- 7) シュウ酸二水和物 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^{*41, *42} : 質量分率 99.5%以上
- 8) 水酸化ナトリウム (NaOH)^{*41, *42} : 質量分率 97.0%以上
- 6 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 (水酸化ナトリウム溶液(24W/V%)) : 水酸化ナトリウム 240g を水に溶解して 1L とする。
- 9) 硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)^{*43} :
- ストロンチウム担体溶液 (10 mgSr/mL) : 硝酸ストロンチウムを 300°C で 2~3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷後、24.15 g を 1 L メスフラスコに移し、水を標線まで加える。
- 10) 塩化鉄(III)六水和物 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)^{*41} :
- 塩化鉄(III)溶液 (5 mgFe/mL) : 塩化鉄(III)六水和物 6.0 g を 500 mL ビーカーに取り、塩酸(1+1) 5 mL 及び水に溶解して 250 mL とする。
- 11) 炭酸カルシウム (CaCO_3) :
- カルシウム担体溶液 (50 mgCa/mL) : 炭酸カルシウム 125 g を 1 L ビーカー^{*44}に取り、水 500 mL を加え、塩酸を少しずつ加えて完全に溶解し、水を加えて 1 L とする。
- 12) 水酸化バリウム八水和物^{*41, *42, *45} ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) :
- バリウム担体溶液 (10 mgBa/mL) : 水酸化バリウム八水和物 5.7 g を 300 mL ビーカーに取り、水 200 mL を加え、塩酸(1+1) を少しずつ加えて pH 約 4 として完全に溶解し、水を加えて 250 mL とする。
- 13) 塩化アンモニウム^{*41} (NH_4Cl) : 質量分率 99.5%以上
- 14) 酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) : 質量分率 97.0%以上
- 2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 (15.4W/V%) : 酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 154 g を水に溶解して 1 L とする。
 - 0.08 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 (0.6W/V%) : 酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 6 g を水に溶解して 1 L とする。
- 15) 炭酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) :
- 炭酸アンモニウム溶液(飽和) : 炭酸アンモニウム 200 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用后水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。

^{*41} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*42} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*43} 消防法で危険物第 1 類 (酸化性固体) に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*44} 塩酸での溶解時に激しく発泡する。メスフラスコでは栓が吹き飛ぶ危険があるので、ビーカーでの調製が望ましい。

^{*45} 放射性物質を含んでいることがあるので、使用する前に試薬ブランクテストをして分析に支障がある濃度か否かを確かめる必要がある。

16) シュウ酸アンモニウム一水和物 ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)^{*46} :

- ・シュウ酸アンモニウム溶液(飽和) : シュウ酸アンモニウム一水和物 30 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解のシュウ酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体のシュウ酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- ・0.014 mol/L シュウ酸アンモニウム溶液(0.2W/V%) : シュウ酸アンモニウム一水和物 2g を水に溶解して 1 L とする。

17) 炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) :

- ・炭酸ナトリウム溶液(飽和) : 炭酸ナトリウム 110 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸ナトリウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸ナトリウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。

18) クロム酸カリウム (K_2CrO_4) :

- ・1.5 mol/L クロム酸カリウム溶液(30W/V%) : クロム酸カリウム 30 g を水に溶解して 100 mL とする。

19) エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

20) pH 試験紙 : pH 範囲 1~11

21) ブロモクレゾールグリーン (BCG) 溶液(0.04W/V%) : pH 試験用

22) フェノールフタレイン^{*47} : 質量分率 98.0%以上、変色範囲:pH7.8~pH10.0

- ・フェノールフタレイン溶液 : フェノールフタレイン 0.5g を 500 mL ビーカーに取り、エタノール 250mL に溶解し、水を加えて 500mL にする。

23) 強酸性陽イオン交換樹脂 (50~100 メッシュ) : 架橋度 8%、50~100 メッシュ

2.2.2 分析操作

試料は(a)蒸発法^{*48}または(b)強酸性陽イオン交換樹脂 (50~100 メッシュ) を用いたイオン交換法^{*49}により前処理した後、(c)発煙硝酸法による化学分離操作を行う。

(a) 蒸発法

2.1.3(a)に同じ。

(b) 強酸性陽イオン交換樹脂 (50~100 メッシュ) を用いたイオン交換法

2.1.3(b)に同じ。

^{*46} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*47} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*48} γ線スペクトロメトリー等も行う場合に用いる。

^{*49} 放射性ストロンチウム分析のみを行う場合に用いる。

(c) 発煙硝酸法

- 1) かき混ぜながら水酸化ナトリウムを少しずつ加えて pH10 以上とする^{*50}。
- 2) 炭酸ナトリウム 20 g を加え、かき混ぜて炭酸ナトリウムを溶解する。
- 3) 時計皿でおおい加熱沸騰させ、沈殿を熟成する。
- 4) 放冷し沈殿が沈降するまで静置する^{*51}。
- 5) 上澄み液の大部分を傾斜法で除き、残りを遠心分離する^{*52}。
- 6) 沈殿を塩酸(1+1) に溶解し、1 L ビーカーに移し、水を加えて約 700 mL とする。
- 7) 加熱沸騰した後、シュウ酸 10 g を加え、アンモニア水で pH4.0~4.2 (BCG 溶液、黄色→青緑色) に調整する^{*53}。
- 8) 再度加熱沸騰させ、沈殿を熟成する。放冷し沈殿が沈降するまで静置する^{*54}。
- 9) 傾斜法により、上澄み液をできるだけ除く^{*55}。上澄み液は捨てる。
- 10) 沈殿を含む溶液に、約 3 倍容の発煙硝酸(1.52) を流水で冷却しながら少しずつ加え、さらに 2、3 分間かき混ぜる。
- 11) 時計皿でおおい水槽中に一夜静置し沈殿を沈降させる。
- 12) 傾斜法により上澄み液を除き、残りをガラスフィルター(1G4) を用いて吸引ろ過する。上澄み液とろ液は捨てる。
- 13) 硝酸ストロンチウムの沈殿を少量の発煙硝酸(1.45) で洗浄し、洗液は捨てる。
- 14) 共栓付き 100 mL 三角フラスコを置いたろ過鐘にガラスフィルターを移す。
- 15) ビーカー内壁を水 20 mL で洗浄し、洗液をガラスフィルターに移して吸引ろ過する。
- 16) 沈殿を水 20 mL に溶解し、吸引ろ過する。
- 17) ガラスフィルターを水 20 mL で洗浄し、吸引ろ過する。
- 18) ろ液と洗液をホットプレート上で静かに蒸発乾固し放冷する。
- 19) 水 10 mL を正確に加えて乾固物を溶解する。
- 20) 氷冷しながら発煙硝酸(1.52) 26 mL を少しずつ加えた後、氷水中で 4、5 時間冷却する。
- 21) ガラスフィルター(1G4) を用いて沈殿を吸引ろ別する。
- 22) 13)~18) の操作を行う。
- 23) カルシウムが残っている場合は 19)~22) の操作を繰り返して、カルシウムを完全に除く^{*56}。

^{*50} 発熱するので、十分注意する。pH の確認には pH 試験紙を用いる。

^{*51} 上澄み液に炭酸ナトリウム溶液(飽和) を滴下し、炭酸塩沈殿の白色の濁りが生じないことを確認する。濁りを生じる場合は、炭酸ナトリウムが不足しているので、炭酸ナトリウムを追加して沈殿生成の操作を繰り返す。

^{*52} 上澄み液は放射性セシウムの分析に使用できる。

^{*53} pH が高いと鉄が水酸化物として沈殿するので、注意する。

^{*54} 上澄み液にシュウ酸アンモニウム溶液(飽和) を滴下し、シュウ酸塩沈殿の白色の濁りが生じないことを確認する。濁りを生じる場合は、シュウ酸が不足しているので、シュウ酸を追加して沈殿生成の操作を繰り返す。

^{*55} 上澄み液が多く残っていると加える発煙硝酸の量が増えるため、できるだけ取り除く。

^{*56} カルシウムが完全に除去できていると、乾固物は四角な結晶だけとなる。乾固物が塊状で潮解性である、カルシウムが混入していることを示す。カルシウムを完全に除去するには、通常 3、4 回の操作が必要である。

- 23) 三角フラスコ内の乾固物を水 10 mL に溶解し、100 mL ビーカーに移す。
- 24) 三角フラスコを水 30 mL で洗浄し、洗液を溶液に合わせる。
- 25) 酢酸 (7+13) 1 mL、酢酸アンモニウム溶液 (46W/V%) 2 mL 及びバリウム担体溶液 (10mgBa/ml) 1 mL を加え^{*57}、加熱^{*58}する。
- 26) クロム酸カリウム溶液 (30W/V%) 1 mL を加え、さらに加熱を続けて沈殿を熟成した後、沈殿が沈降するまで室温で静置する。
- 27) ろ紙 (No. 5C) を用いて黄色のクロム酸バリウムの沈殿をろ別し、沈殿を温酢酸アンモニウム溶液 (0.6W/V%) で洗浄する。ろ液と洗液を 100 mL ビーカーに受け、沈殿は捨てる。
- 28) アンモニア水 1 mL を加え、pH 約 9 とする^{*59}。
- 29) 炭酸アンモニウム溶液 (飽和) 5 mL を加えてホットプレート上で加熱し、沈殿を加熱熟成する。
- 30) ガラスフィルター (1G4) を用いて沈殿を吸引ろ別し、少量のアンモニア水 (1+100) で洗浄する。
- 31) ガラスフィルターに入った沈殿を少量の塩酸 (1+1) に溶解し、ガラスフィルターを水で洗浄する。ろ液と洗液を合わせ、液量を約 40 mL とする。
- 32) 塩化鉄 (III) 溶液 (5 mgFe/mL) 1 mL、塩化アンモニウム 1 g 及びフェノールフタレイン溶液 0.5 mL を加え、加熱して二酸化炭素を追い出す。
- 33) 溶液の色が赤色を呈するまで、アンモニア水を少しずつ加え、水酸化鉄 (III) を沈殿させる。さらにアンモニア水 1 mL を加え、沈殿を加熱熟成する^{*60}。
- 34) ろ紙 (No. 5A) を用いてすみやかにろ過し (このときの日時を「スカベンジング日時」として記録する)、沈殿を温アンモニア水 (1+500) で洗浄する。
- 35) ろ液と洗液を 100 mL ビーカーに受け、沈殿は捨てる。

2.2.3 回収されたストロンチウムの定量

2.1.4 に同じ

*57 溶液の pH は 5.0~5.5 となる。

*58 軽く沸騰する程度で良い。

*59 溶液の色が橙色から黄色に変化すればよい。

*60 アンモニア水に二酸化炭素が含まれていると、ストロンチウムが炭酸塩として沈殿してしまう為、二酸化炭素がほとんど含まれていない未開封のアンモニア水を使用する。

第 3 章 大気浮遊じん

大気浮遊じん中の放射性ストロンチウムは、試料を塩酸抽出し、イオン交換法または発煙硝酸法により定量する。

3.1 イオン交換法

3.1.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 遠心分離機: 3000 rpm で 10 分間使用可能なもの
- 2) 電気炉: 450°C~600°C、昇温時間 3 時間、保持時間 3 時間~48 時間を設定可能なもの
- 3) 電気乾燥器: 室温~120°C程度まで温度指定が可能なもの
- 4) アスピレーター: 実行排気速度 12~15 L/min 程度、到達圧力 6.6×10^3 程度
- 5) ICP 発光分光分析装置
- 6) 原子吸光分析装置

(2) 器具

- 1) ホットプレート: 80°C~250°C程度に設定可能なこと
- 2) 全量ピペット(またはマイクロピペット): 5 mL、10 mL
- 3) 蒸発皿
- 4) ビーカー: 100 mL、200 mL、500 mL、1 L、2 L、3 L、5 L
- 5) 時計皿: 75mm ϕ 、105 mm ϕ 、120 mm ϕ
- 6) ろ紙
 - ・ No.5A : 11 cm ϕ
 - ・ No.5C : 11 cm ϕ 、9 cm ϕ 、18.5 cm ϕ 、24 mm ϕ
 - ・ メンブレンフィルター (孔径 0.45 μ m、11 cm ϕ)、(孔径 0.45 μ m、25 mm ϕ)
 - ・ ガラスファイバーろ紙 185 mm ϕ (GA200)
- 7) 漏斗: 65 ϕ \times 8 \times 150 mm
- 8) ブフナー漏斗: 90 mm ϕ 、110 mm ϕ
- 9) 吸引瓶: 硬質ガラス製、1 L
- 10) ガラスフィルター: ポアサイズ 10-16 μ m
- 11) クロマト管: ガラス製ジョイント付、内径 30 ϕ 、カラム長 30 cm
- 12) 分液漏斗: 500mL 玉形上 24/40 下 24/40
- 13) 分離型フィルター: ガラス製、後述図 8.1 参照
- 14) 試料皿: 1 インチ ϕ \times 6.2 mm ステンレス製
- 15) デシケーター: 真空タイプが望ましい。乾燥剤を置くタイプでも良い。
- 16) ろ紙ばさみ: 後述図 8.3 参照

(3) 試薬

日本工業標準規格(JIS)の試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。本文中の質量及び容量の数字は、単に調製の割合を例示したもので、調製に当たっては必要に応じて適宜増減する。また、体積 a の試薬と体積 b の水を混合した調製試薬は試薬名 (a+b) と記載する^{*61}。

- 1) 塩酸(HCl)^{*62, *63, *64} : 質量分率 35.0%~37.0% (約 12 mol/L)、密度 1.18 g/mL
 - ・ 6 mol/L 塩酸 (塩酸(1+1)) : 水 1 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 3 mol/L 塩酸 (塩酸(1+3)) : 水 3 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 1 mol/L 塩酸 (塩酸(1+11)) : 水 11 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.5 mol/L 塩酸 (塩酸(1+23)) : 水 23 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
- 2) 硝酸(HNO₃)^{*62, *63, *64} : 質量分率 60%~61% (約 13 mol/L)、密度 1.38 g/mL
- 3) アンモニア水(NH₃)^{*62, *63, *64} 質量分率 28.0%~30.0% (約 15 mol/L)、密度 0.90 g/mL
 - ・ 0.15 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+100)) : 水 100 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.03 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+500)) : 水 500 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
- 4) シュウ酸二水和物(H₂C₂O₄·2H₂O)^{*63, *64} : 質量分率 99.5%以上
- 5) 水酸化ナトリウム(NaOH)^{*63, *64} : 質量分率 97.0%以上
 - ・ 6 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 (水酸化ナトリウム溶液(24W/V%)) : 水酸化ナトリウム 240g を水に溶解して 1L とする。
- 6) 硝酸ストロンチウム(Sr(NO₃)₂) :
 - ・ ストロンチウム担体溶液(10 mgSr/mL) : 硝酸ストロンチウムを 300℃で 2~3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷後、24.15 g を 1 L メスフラスコに移し、水を標線まで加える。
- 7) 塩化鉄(Ⅲ)六水和物(FeCl₃·6H₂O)^{*63} :
 - ・ 塩化鉄(Ⅲ)溶液(5 mgFe/mL) : 塩化鉄(Ⅲ)六水和物 6.0 g を 500 mL ビーカーに取り、塩酸(1+1) 5 mL 及び水に溶解して 250 mL とする。

^{*61} JIS K 0050:2019「化学分析方法通則」では、「水との混合比で表す事ができる試薬」に記載の純度、モル濃度及び密度の試薬にのみ適用できるとされている。純度や質量分率の違いによる誤使用を避けるため、本項ではモル濃度も併記する。

^{*62} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質 (大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*63} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*64} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

- 8) 炭酸カルシウム (CaCO_3) :
- ・カルシウム担体溶液 (50 mgCa/mL) : 炭酸カルシウム 125 g を 1 L ビーカー^{*65}に取り、水 500 mL を加え、塩酸を少しずつ加えて完全に溶解し、水を加えて 1 L とする。
- 9) 塩化アンモニウム (NH_4Cl) : 質量分率 99.5%以上
- 10) 酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) : 質量分率 97.0%以上
- ・2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 (15.4W/V%) : 酢酸アンモニウム 154 g を水に溶解して 1 L とする。
- 11) 炭酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) :
- ・炭酸アンモニウム溶液 (飽和) : 炭酸アンモニウム 200g と水 250ml をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 12) シュウ酸アンモニウム一水和物 ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) :
- ・シュウ酸アンモニウム溶液 (飽和) : シュウ酸アンモニウム一水和物 30 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解のシュウ酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体のシュウ酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
 - ・0.014 mol/L シュウ酸アンモニウム溶液 (0.2W/V%) : シュウ酸アンモニウム一水和物 2g を水に溶解して 1 L とする。
- 13) 炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) :
- ・炭酸ナトリウム溶液 (飽和) : 炭酸ナトリウム溶液 (飽和) : 炭酸ナトリウム 110 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸ナトリウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸ナトリウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 14) 硝酸ランタン六水和物 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 質量分率 95.0%以上
- ・0.006 mol/L 硝酸ランタン溶液 (0.2W/V%) : 硝酸ランタン六水和物 2.66 g を水に溶解して 1 L とする。
- 15) メタノール (CH_3OH)
- 16) エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
- 17) pH 試験紙 : pH 範囲 1~11
- 18) ブロモクレゾールグリーン (BCG) 溶液 (0.04W/V%) : pH 試験用
- 19) フェノールフタレイン :
- ・フェノールフタレイン溶液 : フェノールフタレイン 0.5g を 500 mL ビーカーに取り、エタノール 250mL に溶解し、水を加えて 500mL にする。
- 20) 強酸性陽イオン交換樹脂 (100~200 メッシュ) : 架橋度 8%、100~200 メッシュ

^{*65} 塩酸での溶解時に激しく発泡する。メスフラスコでは栓が吹き飛ぶ危険があるので、ビーカーでの調製が望ましい。

3.1.2 イオン交換樹脂のコンディショニング及びカラム作製

2.1.2に同じ。

3.1.3 分析操作^{*66}

- 1) 大気浮遊じん試料を 500 °C で約 1 日間灰化する^{*67}。
- 2) 灰をビーカーに移し、ストロンチウム担体溶液 (10 mgSr/mL)^{*68} を正確に 5 mL 加える。
- 3) 塩酸 (1+11) を加え^{*69}、約 2 時間ホットプレート上で加熱する。
- 4) ブフナー漏斗とろ紙 (No. 5C) を用いて吸引ろ過し、残留物を温水で十分洗浄し、ろ液と洗液を合わせる。
- 5) 残留物をもとのビーカーに戻し、塩酸 (1+11) を加えて^{*69}、3)～4) を繰り返す。
- 6) 4) 及び 5) の 2 回の抽出液を合わせ、加熱して約 1.5 L まで加熱濃縮する。
- 7) カルシウム担体溶液 (50 mgCa/mL) 5 mL を加える。
- 8) 以下の操作は 2.1.3(c) に同じ。

3.1.4 回収されたストロンチウムの定量

2.1.4に同じ。

^{*66} 本法の溶離条件は一例である。溶離条件は使用する樹脂やロットで異なることがあるので（解説 A 参照）、ストロンチウムとカルシウムについて使用する樹脂ごとに溶離曲線を作成することが必要である。

^{*67} セシウム 137 を同時に分析する場合には、450 °C で約 1 日間灰化する。

^{*68} セシウム 137 を同時に分析する場合にはセシウムの担体も加える。

^{*69} 灰化物が浸る程度加える。

3.2 発煙硝酸法

3.2.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 遠心分離機:3000 rpm で 10 分間使用可能なもの
- 2) 電気炉 : 450℃~600℃、昇温時間 3 時間、保持時間 3 時間~48 時間を設定可能なもの
- 3) 電気乾燥器 : 室温~120℃程度まで温度指定が可能なもの
- 4) アスピレーター : 実行排気速度 12~15 L/min 程度、到達圧力 6.6×10^3 程度
- 5) ICP 発光分光分析装置
- 6) 原子吸光分析装置

(2) 器具

- 1) ホットプレート : 80℃~250℃程度に設定可能なこと
- 2) 全量ピペット(またはマイクロピペット):5mL、10mL
- 3) メスシリンダー(または分注器)
- 4) 蒸発皿
- 5) ビーカー:100 mL、200 mL、500 mL、1 L、2 L、3 L、5 L
- 6) 時計皿:75mm φ、105 mm φ、120 mm φ
- 7) ろ紙
 - ・ No.5A : 11 cm φ
 - ・ No.5C : 11cm φ、9cm φ、18.5 cm φ、24mm φ
 - ・ メンブレンフィルター:11cm φ (孔径 0.45 μm)、25mm φ (孔径 0.45 μm)
 - ・ ガラスろ紙 185 mm φ
- 8) 漏斗:65 φ × 8 × 150 mm
- 9) ブフナー漏斗:90 mm φ、110 mm φ
- 10) 吸引瓶:硬質ガラス製、1L
- 11) ろ過鐘
- 12) ガラスフィルター : ポアサイズ 10-16 μm
- 13) クロマト管 : ガラス製ジョイント付、内径 30 φ、カラム長 30 cm
- 14) 共栓付き三角フラスコ、
- 15) 分離型フィルター : ガラス製、後述図 8.1 参照
- 16) 試料皿:1 インチ φ × 6.2 mm ステンレス製
- 17) デンケーター : 真空タイプが望ましい。乾燥剤を置くタイプでも良い。
- 18) ろ紙ばさみ:後述図 8.3 参照

(3) 試薬

日本工業標準規格(JIS)の試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。本文中の質量及び容量の数字は、単に調製の割合を例示したもので、調製に当たっては必要に応じて適宜増減する。また、体積 a の試薬と体積 b の水を混合した調製試薬は試薬名 (a+b) と記載する^{*70}。

- 1) 塩酸(HCl)^{*71, *72, *73} : 質量分率 35.0%~37.0% (約 12 mol/L)、密度 1.18 g/mL
 - ・ 6 mol/L 塩酸 (塩酸(1+1)) : 水 1 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 3 mol/L 塩酸 (塩酸(1+3)) : 水 3 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 1 mol/L 塩酸 (塩酸(1+11)) : 水 11 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
- 2) 硝酸(HNO₃)^{*71, *72, *73} : 質量分率 60%~61% (約 13 mol/L)、密度 1.38 g/mL
 - ・ 王水: 塩酸 3 容に硝酸 1 容を加えて混合する。使用直前に調製する。
- 3) 発煙硝酸(1.52)^{*71, *72, *73, *74} : 質量分率 97.0%以上 (約 23 mol/L)、密度 1.52 g/mL
- 4) 発煙硝酸(1.45)^{*71, *72, *73} : 質量分率 77.0%~79.0% (約 18 mol/L)、密度 1.45 g/mL
 - ・ 調製する場合: 水 1 容に発煙硝酸 (1.52) 3 容を流水中で冷却しながら少しずつ加える^{*75}。流水中で十分冷却後、水を少しずつ加え、比重計を用いて比重 1.45 とする。
- 5) 酢酸^{*72, *76} (CH₃COOH) : 質量分率 99.7%以上 (約 17 mol/L 以上)、密度 1.05 g/mL 以上
 - ・ 6 mol/L 酢酸 (酢酸(7+13)) : 水 13 容に酢酸 7 容を加えて混合する。
- 6) アンモニア水(NH₃)^{*71, *72, *73} : 質量分率 28.0%~30.0% (約 15 mol/L)、密度 0.90 g/mL
 - ・ 0.15 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+100)) : 水 100 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.03 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+500)) : 水 500 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
- 7) シュウ酸二水和物(H₂C₂O₄·2H₂O)^{*72, *73} : 質量分率 99.5%以上

^{*70} JIS K 0050:2019「化学分析方法通則」では、「水との混合比で表す事ができる試薬」に記載の純度、モル濃度及び密度の試薬にのみ適用できるとされている。純度や質量分率の違いによる誤使用を避けるため、本項ではモル濃度も併記する。

^{*71} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質 (大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*72} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*73} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*74} 消防法で危険物第 6 類 (酸化性液体) に分類される。加熱、衝撃、摩擦を避ける、可燃物や金属を近づけない、他の薬品と接触させない、冷暗所に保存する等の注意が必要である。

^{*75} 発熱が非常に激しいので、冷却しながら少しずつ加え、過熱突沸に十分注意する。

^{*76} 消防法で危険物第 4 類 (引火性液体) に分類される。火気厳禁、引火点より低い温度で保管及び使用する、第 1 類及び第 5 類危険物を近づけない、静電気の発生に気を付ける、小分けする場合は容器の容量いっぱいまで入れない (熱膨張による容器破損のおそれあり) 等の注意が必要である。

- 8) 水酸化ナトリウム (NaOH)^{*77,*78}：質量分率 97.0%以上
- ・ 6 mol/L 水酸化ナトリウム溶液（水酸化ナトリウム溶液(24W/V%)）：水酸化ナトリウム 240g を水に溶解して 1 L とする。
- 9) 硝酸ストロンチウム (Sr(NO₃)₂)^{*79}：
- ・ ストロンチウム担体溶液(10 mgSr/mL)：硝酸ストロンチウムを 300℃で 2～3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷後、24.15 g を 1 L メスフラスコに移し、水を標線まで加える。
- 10) 塩化鉄(Ⅲ)六水和物(FeCl₃・6H₂O)^{*77}：
- ・ 塩化鉄(Ⅲ)溶液(5 mgFe/mL)：塩化鉄(Ⅲ)六水和物 6.0 g を 500 mL ビーカーに取り、塩酸(1+1) 5 mL 及び水に溶解して 250 mL とする。
- 11) 炭酸カルシウム (CaCO₃)：
- ・ カルシウム担体溶液(50 mgCa/mL)：炭酸カルシウム 125 g を 1 L ビーカー⁸⁰に取り、水 500 mL を加え、塩酸を少しずつ加えて完全に溶解し、水を加えて 1 L とする。
- 12) 水酸化バリウム八水和物^{*77,*78,*81} (Ba(OH)₂・8H₂O)：
- ・ バリウム担体溶液(10 mgBa/mL)：水酸化バリウム八水和物 5.7 g を 300 mL ビーカーに取り、水 200 mL を加え、塩酸(1+1) を少しずつ加えて pH 約 4 として完全に溶解し、水を加えて 250 mL とする。
- 13) 塩化アンモニウム (NH₄Cl)：質量分率 99.5%以上
- 14) 酢酸アンモニウム (CH₃COONH₄)：質量分率 97.0%以上
- ・ 2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液(15.4W/V%)：酢酸アンモニウム (CH₃COONH₄) 154 g を水に溶解して 1 L とする。
 - ・ 0.08 mol/L 酢酸アンモニウム溶液(0.6W/V%)：酢酸アンモニウム (CH₃COONH₄) 6 g を水に溶解して 1 L とする。
- 15) 炭酸アンモニウム ((NH₄)₂CO₃)：
- ・ 炭酸アンモニウム溶液(飽和)：炭酸アンモニウム 200 g と水 250mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 16) シュウ酸アンモニウム一水和物 ((NH₄)₂C₂O₄・H₂O)：

^{*77} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質（作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの）：ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント（リスクの低減対策等）が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*78} 毒物及び劇物取締法の対象物質（急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの）：貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*79} 消防法で危険物第 1 類（酸化性固体）に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*80} 塩酸での溶解時に激しく発泡する。メスフラスコでは栓が吹き飛ぶ危険があるので、ビーカーでの調製が望ましい。

^{*81} 放射性物質を含んでいることがあるので、使用前に試薬ブランクテストをして分析に支障がある濃度か否かを確かめる必要がある。

- ・シュウ酸アンモニウム溶液(飽和)：シュウ酸アンモニウム一水和物 30 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解のシュウ酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体のシュウ酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
 - ・0.014 mol/L シュウ酸アンモニウム溶液(0.2W/V%)：シュウ酸アンモニウム一水和物 2g を水に溶解して 1 L とする。
- 17)炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)：
- ・炭酸ナトリウム溶液(飽和)：炭酸ナトリウム 110 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸ナトリウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸ナトリウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 18)クロム酸カリウム(K₂CrO₄)：
- ・1.5 mol/L クロム酸カリウム溶液(30W/V%)：クロム酸カリウム 30 g を水に溶解して 100 mL とする。
- 19)エタノール(C₂H₅OH)
- 20)pH 試験紙：pH 範囲 1～11
- 21)ブロモクレゾールグリーン(BCG)溶液(0.04W/V%)：pH 試験用
- 22)フェノールフタレイン^{*82}：質量分率 98.0%以上、変色範囲：pH7.8 - pH10.0
- ・フェノールフタレイン溶液：フェノールフタレイン 0.5g を 500 mL ビーカーに取り、エタノール 250mL に溶解し、水を加えて 500mL にする。
- 23)強酸性陽イオン交換樹脂 (50～100 メッシュ)：架橋度 8%、50～100 メッシュ

3.2.2 分析操作

3.1.3 の操作で得た分析試料溶液について、2.2.2 以降の分析操作を実施する。

^{*82} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質（作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの）：ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント（リスクの低減対策等）が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

第 4 章 陸 水

陸水中の放射性ストロンチウムは、試料水を蒸発乾固後、イオン交換法または発煙硝酸法により定量する。飲料水、河川水、湖沼水等に適用できる。

4.1 イオン交換法

4.1.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 遠心分離機: 3000 rpm で 10 分間使用可能なもの
- 2) 電気炉: 450°C~600°C、昇温時間 3 時間、保持時間 3 時間~48 時間を設定可能なもの
- 3) 電気乾燥器: 室温~120°C程度まで温度指定が可能なもの
- 4) アスピレーター: 実行排気速度 12~15 L/min 程度、到達圧力 6.6×10^3 程度
- 5) ICP 発光分光分析装置
- 6) 原子吸光分析装置

(2) 器具

- 1) ホットプレート: 80°C~250°C程度に設定可能なこと
- 2) 全量ピペット(またはマイクロピペット): 5 mL、10 mL
- 3) 蒸発皿
- 4) ビーカー: 100 mL、200 mL、500 mL、1 L、2 L、3 L、5 L
- 5) 時計皿: 75 mm ϕ 、105 mm ϕ 、120 mm ϕ
- 6) ろ紙
 - ・ No.5A : 11 cm ϕ
 - ・ No.5C : 11cm ϕ 、9cm ϕ 、18.5 cm ϕ 、24 mm ϕ
 - ・ メンブレンフィルター (孔径 0.45 μ m、11 cm ϕ)、(孔径 0.45 μ m、25 mm ϕ)
 - ・ ガラスファイバーろ紙 185 mm ϕ (GA200)
- 7) 漏斗: 65 ϕ \times 8 \times 150 mm
- 8) ブフナー漏斗: 90 mm ϕ 、110 mm ϕ
- 9) 吸引瓶: 硬質ガラス製、1 L
- 10) ガラスフィルター: ポアサイズ 10-16 μ m
- 11) クロマト管: ガラス製ジョイント付、内径 30 ϕ 、カラム長 30 cm
- 12) 分液漏斗: 500 mL 玉形上 24/40 下 24/40
- 13) 分離型フィルター: ガラス製、後述図 8.1 参照
- 14) 試料皿: 1 インチ ϕ \times 6.2 mm ステンレス製
- 15) デシケーター: 真空タイプが望ましい。乾燥剤を置くタイプでも良い。
- 16) ろ紙ばさみ: 後述図 8.3 参照

(3) 試薬

日本工業標準規格(JIS)の試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。本文中の質量及び容量の数字は、単に調製の割合を例示したもので、調製に当たっては必要に応じて適宜増減する。また、体積 a の試薬と体積 b の水を混合した調製試薬は試薬名 (a+b) と記載する^{*83}。

- 1) 塩酸(HCl)^{*84, *85, *86} : 質量分率 35.0%~37.0% (約 12 mol/L)、密度 1.18 g/mL
 - ・ 6 mol/L 塩酸 (塩酸(1+1)) : 水 1 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 3 mol/L 塩酸 (塩酸(1+3)) : 水 3 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.5 mol/L 塩酸 (塩酸(1+23)) : 水 23 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
- 2) 硝酸(HNO₃)^{*84, *85, *86} : 質量分率 60%~61% (約 13 mol/L)、密度 1.38 g/mL
 - ・ 王水: 塩酸 3 容に硝酸 1 容を加えて混合する。使用直前に調製する。
- 3) アンモニア水(NH₃) : 質量分率 28.0%~30.0% (約 15 mol/L)、密度 0.90 g/mL
 - ・ 0.15 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+100)) : 水 100 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.03 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+500)) : 水 500 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
- 4) シュウ酸二水和物(H₂C₂O₄·2H₂O) : 質量分率 99.5%以上
- 5) 水酸化ナトリウム(NaOH) : 質量分率 97.0%以上
 - ・ 6 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 (水酸化ナトリウム溶液(24W/V%)) : 水酸化ナトリウム 240g を水に溶解して 1L とする。
- 6) 硝酸ストロンチウム(Sr(NO₃)₂) :
 - ・ ストロンチウム担体溶液(10 mgSr/mL) : 硝酸ストロンチウムを 300℃で 2~3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷後、24.15 g を 1 L メスフラスコに移し、水を標線まで加える。
- 7) 塩化鉄(III)六水和物(FeCl₃·6H₂O)^{*85} :
 - ・ 塩化鉄(III)溶液(5 mgFe/mL) : 塩化鉄(III)六水和物 6.0 g を 500 mL ビーカーに取り、塩酸(1+1) 5 mL 及び水に溶解して 250 mL とする。

^{*83} JIS K 0050:2019「化学分析方法通則」では、「水との混合比で表す事ができる試薬」に記載の純度、モル濃度及び密度の試薬にのみ適用できるとされている。純度や質量分率の違いによる誤使用を避けるため、本項ではモル濃度も併記する。

^{*84} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質 (大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*85} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*86} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

- 8) 塩化アンモニウム^{*87} (NH_4Cl) : 質量分率 99.5%以上
- 9) 酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) : 質量分率 97.0%以上
- ・ 2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 (15.4W/V%) : 酢酸アンモニウム 154 g を水に溶解して 1 L とする。
- 10) 炭酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) :
- ・ 炭酸アンモニウム溶液 (飽和) : 炭酸アンモニウム 200g と水 250ml をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 11) シュウ酸アンモニウム一水和物 ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) :
- ・ シュウ酸アンモニウム溶液 (飽和) : シュウ酸アンモニウム一水和物 30 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解のシュウ酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体のシュウ酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
 - ・ 0.014 mol/L シュウ酸アンモニウム溶液 (0.2W/V%) : シュウ酸アンモニウム一水和物 2g を水に溶解して 1 L とする。
- 12) 炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) :
- ・ 炭酸ナトリウム溶液 (飽和) : 炭酸ナトリウム 110 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸ナトリウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸ナトリウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 13) 硝酸ランタン六水和物 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 質量分率 95.0%以上
- ・ 0.006 mol/L 硝酸ランタン溶液 (0.2W/V%) : 硝酸ランタン六水和物 2.66 g を水に溶解して 1 L とする。
- 14) メタノール (CH_3OH)
- 15) エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
- 16) pH 試験紙 : pH 範囲 1~11
- 17) ブロモクレゾールグリーン (BCG) 溶液 (0.04W/V%) : pH 試験用
- 18) フェノールフタレイン :
- ・ フェノールフタレイン溶液 : フェノールフタレイン 0.5g を 500 mL ビーカーに取り、エタノール 250mL に溶解し、水を加えて 500mL にする。
- 19) 強酸性陽イオン交換樹脂 (100~200 メッシュ) : 架橋度 8%、100~200 メッシュ

4.1.2 イオン交換樹脂のコンディショニング及びカラム作製

2.1.2 に同じ

^{*87} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

4.1.3 分析操作^{*88}

- 1) 試料水 100 L にストロンチウム担体溶液 (10 mgSr/mL) を正確に 5 mL 加え^{*89}、よくかき混ぜる。
- 2) 5 L ビーカーまたは蒸発皿 (磁製、直径約 30 cm) を用いて蒸発乾固する。
- 3) 塩酸 (1+3) を用いて乾固物を 1L ビーカーに完全に移し、王水 100 mL を加え、ホットプレート上で注意しながら試料を加熱分解する。
- 4) 試料中に有機物が残っている場合は、さらに硝酸を加え加熱分解する^{*90}。
- 5) 乾固物に塩酸 (1+1) 200 mL を加え、2~3 時間加熱した後放冷する。
- 6) ブフナー漏斗とろ紙 (No. 5C) を用いて吸引ろ過し、水で洗浄する。
- 7) ろ液と洗液を 1 L ビーカーに移し、水を加えて約 700 mL とする。
- 8) 以下の操作は 2.1.3(c) に同じ。

4.1.4 安定ストロンチウムの定量^{*91}

(a) ICP 発光分光分析法

- 1) メンブランフィルター (0.45 μ m) を用い、試料水中の懸濁物等をろ別する。

a) 内標準法

- 1) ろ液を 50 mL メスフラスコに正確に 40 mL 分取する。イットリウム標準溶液 (50 mgY/L) を正確に 1 mL を加え、水を標線まで加えて測定試料用溶液とする。
- 2) 50 mL メスフラスコ 5 個にイットリウム標準溶液 (50 mgY/L) を正確に 1 mL 加え、次にストロンチウム標準溶液 (5 mg/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 mgSr/L) とする。
- 3) ICP 発光分光分析装置を用い、検量線用溶液及び測定試料用溶液のストロンチウム発光強度 (測定波長 ; 407.771 nm) とイットリウム発光強度 (測定波長 ; 371.029 nm) の比 (ストロンチウム発光強度/イットリウム発光強度) を測定する。
- 4) 検量線から測定試料用溶液のストロンチウム濃度 P (mgSr/L) を求め、希釈倍率より試料水中のストロンチウム量 W_3 (mg/L) を求める^{*92}。

b) 検量線法

- 1) ろ液を 50 mL メスフラスコに正確に 40 mL 分取する。水を標線まで加えて測定試料用溶液とする。
- 2) 50 mL メスフラスコ 5 個にストロンチウム標準溶液 (5 mgSr/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 mgSr/L) とする。

^{*88} 本法の溶離条件は一例である。溶離条件は使用する樹脂やロットで異なることがあるので (解説 A 参照)、ストロンチウムとカルシウムについて使用する樹脂ごとに溶離曲線を作成することが必要である。

^{*89} セシウム 137 を同時に分析する場合にはセシウムの担体も加える。

^{*90} 有機物が残っているかは乾固物の色味で判断できる場合もあるが、あまり色味が変わらないものもあるため、経験から実施回数を決めておいても良い。

^{*91} 通常、陸水 100L 当たりには、数 mg の安定ストロンチウムが含まれている。

^{*92} 例えば、ここの希釈倍率では、 $W_3 = P \times (50/40)$ (mg/L) となる。

- 3) ICP 発光分光分析装置を用い、検量線用溶液及び測定試料用溶液の発光強度(測定波長；407.771 nm) を測定する。
- 4) 検量線から測定試料用溶液のストロンチウム濃度 P (mgSr/L) を求め、希釈倍率より試料水中のストロンチウム量 W_3 (mg/L) を求める。

(b) 原子吸光分析法 (標準添加法)

- 1) 試料水 2 L にカルシウム担体溶液^{*93} (50 mgCa/mL) 1 mL を加える。
- 2) 炭酸ナトリウム 10 g を加え、加熱沸騰させ、沈殿を熟成する。
- 3) 放冷し沈殿が完全に沈降するまで静置する。
- 4) ガラスフィルター (1G4) を用いて沈殿を吸引ろ別し、少量の水で洗浄する。
- 5) 50ml メスフラスコを置いたろ過鐘にガラスフィルターを移し、沈殿を少量の塩酸 (1+1) に溶解し、吸引ろ過する。
- 6) ガラスフィルターを水で洗浄後、水を標線まで加える。
- 7) 6) の溶液を 10 mL メスフラスコ 4 個に正確に 5 mL ずつ分取し^{*94}、次に標準ストロンチウム溶液 (10 mgSr/L) をそれぞれ正確に 0、1、2、3 mL ずつ加え、水を標線まで加える。
- 8) 原子吸光分析装置を用い、吸光度を測定してストロンチウム濃度 P (mgSr/L) を求め (図 4.1 参照)、希釈倍率より試料水中のストロンチウム量 W_3 (mg/L) を求める^{*95}。

^{*93} 試薬に不純物としてストロンチウムが含まれていることがあるので、その場合試薬ブランクをはかり差し引くか、または、試薬を精製した方がよい。

^{*94} ストロンチウム濃度が約 1.5 mg/L になるように希釈するのが望ましい。ここに示す分取量は一例である。

^{*95} 例えば、ここの希釈倍率では、 $W_3 = P \times 10 \times (50/5) \times (1/2) \times (1/10^3)$ (mg/L) となる。

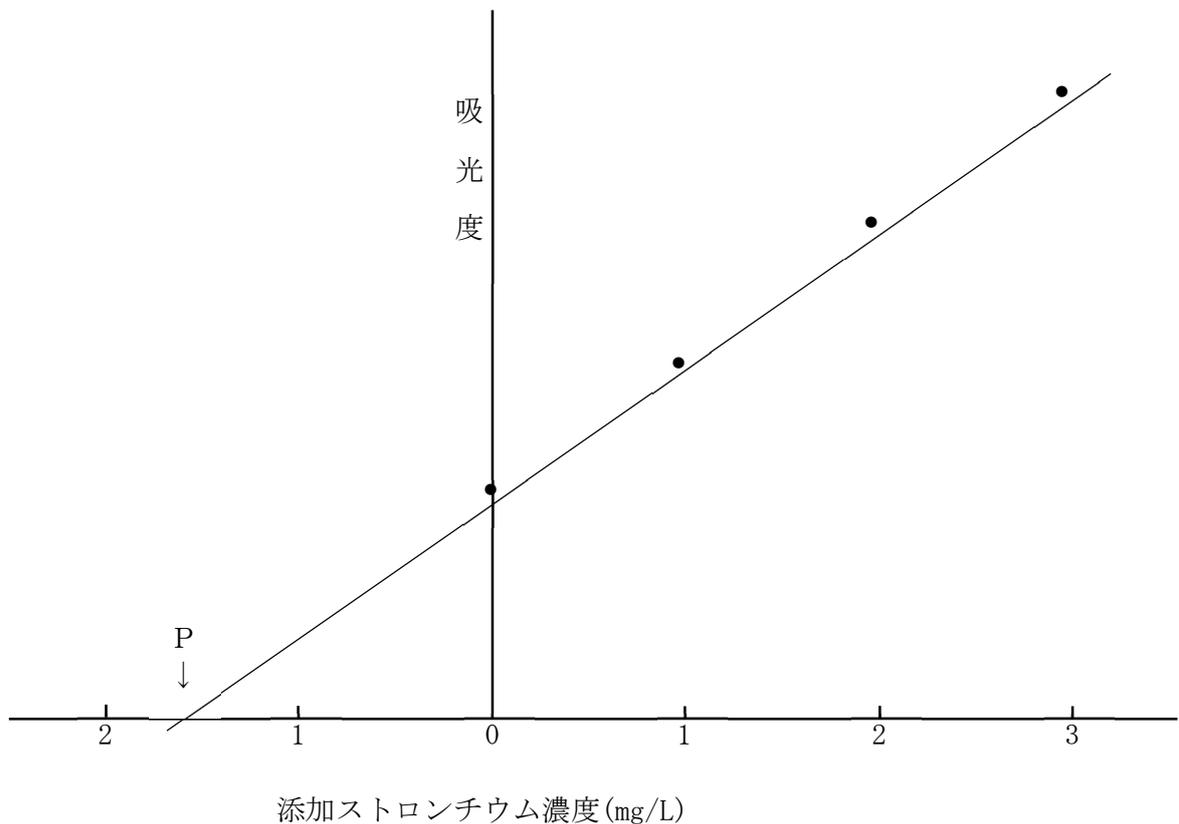


図 4.1 標準添加法によるストロンチウム濃度の求め方

4.1.5 回収されたストロンチウムの定量

(a) 重量法

a) ストロンチウム 90 の放射能濃度のみを定量する場合

- 1) スカベンジング後の溶液に炭酸アンモニウム溶液(飽和) 5 mL を加え、ホットプレート上で炭酸塩沈殿を加熱熟成する。
- 2) 既知質量のガラスフィルター(1G4) を用いて沈殿を吸引ろ別する。
- 3) アンモニア水(1+100) 及びエタノールで洗浄する。
- 4) ガラスフィルターを 110 °C で 1 時間乾燥する。
- 5) デシケーター中で放冷する。
- 6) 沈殿の質量をはかり、ストロンチウムの回収率を次式により計算する。

$$Y = \{W_2 / (W_1 + W_3 \times V)\} \times 100$$

Y : ストロンチウムの回収率(%)

W₁ : 加えた担体ストロンチウムの量(mg)

W₂ : 回収されたストロンチウムの量(mg)^{*96}

W₃ : 試料水中のストロンチウムの量(mg/L)

V : 供試量(L)

- 7) 沈殿を 2 週間以上放置する。

^{*96} ストロンチウムの質量/炭酸ストロンチウムの質量=0.594。

b) ストロンチウム 90 と 89 の放射能濃度を同時に定量する場合

- 1) スカベンジング後の溶液に炭酸アンモニウム溶液(飽和) 5 mL を加え、ホットプレート上で炭酸塩沈殿を加熱熟成する。
- 2) 分離型フィルター (図 9.1 参照) と既知質量のろ紙(No. 5C) を用いて沈殿を吸引ろ別する。
- 3) アンモニア水(1+100) 及びエタノールで洗浄する。
- 4) ろ紙上の沈殿を 110 °C で 1 時間乾燥する。
- 5) デシケーター中で放冷する。
- 6) 沈殿の質量をはかり、ストロンチウムの回収率を次式により計算する。

$$Y = \{W_2 / (W_1 + W_3 \times V)\} \times 100$$

Y : ストロンチウムの回収率(%)

W₁ : 加えた担体ストロンチウムの量(mg)

W₂ : 回収されたストロンチウムの量(mg)^{*96}

W₃ : 試料水中のストロンチウムの量(mg/L)

V : 供試量(L)

- 7) ろ紙ごと沈殿をろ紙ばさみ による方法(図 9.3 参照) で固定し、2 週間以上放置する。

(b) ICP 発光分光分析法

- 1) スカベンジング後の溶液から正確に 0.5 mL 分取し、100 mL メスフラスコに入れ、水を標線まで加える。
- 2) 1) で調製した溶液から正確に 5 mL 分取し、50 mL メスフラスコに入れ、水を標線まで加えて、測定試料用溶液とする。
- 3) 50 mL メスフラスコ 4 個にストロンチウム標準溶液(50 mgSr/L) をそれぞれ正確に 0、1、2、5 mL ずつ加え、水を標線まで加えて検量線用溶液(0、1、2、5 mgSr/L) とする。
- 4) ICP 発光分光分析装置を用い、検量線用溶液及び測定試料用溶液の発光強度(測定波長 ; 407.771 nm) を測定する。
- 5) 検量線から測定試料用溶液のストロンチウム濃度 P(mgSr/L) を求め、希釈倍率より回収されたストロンチウム量 W₂(mg) を求める^{*97}。
- 6) ストロンチウムの回収率を次式により計算する。

$$Y = \{W_2 / (W_1 + W_3 \times V)\} \times 100$$

Y : ストロンチウムの回収率(%)

W₁ : 加えた担体ストロンチウムの量(mg)

W₂ : 回収されたストロンチウムの量(mg)^{*98}

W₃ : 試料水中のストロンチウムの量(mg/L)

V : 供試量(L)

^{*97} 例えば、ここの希釈倍率では、 $W_2 = P \times 50 \times (100/5) \times (250/0.5) \times (1/10^3)$ (mg) となる。

^{*98} ストロンチウムの質量/炭酸ストロンチウムの質量=0.594。

(c) 原子吸光分析法

- 1) スカベンジング後の溶液から正確に 0.5 mL 分取し、100 mL メスフラスコに入れ、さらに硝酸ランタン溶液(0.2W/V%) を正確に 0.5 mL 加え、水を標線まで加えて、測定試料用溶液とする。
- 2) 100 mL メスフラスコ 3 個にストロンチウム標準溶液(1000 mgSr/L) をそれぞれ正確に 1.5、2.0、2.5 mL ずつ加え、さらに、硝酸ランタン溶液(0.2W/V%) をそれぞれ正確に 0.5 mL ずつ加え、水を標線まで加えて、検量線用溶液(15、20、25 mgSr/L) とする。
- 3) 原子吸光分析装置を用い、検量線用溶液及び測定試料用溶液の吸光度(測定波長 ; 460.7 nm) を測定する。
- 4) 検量線から測定試料用溶液のストロンチウム濃度 P(mgSr/L) を求め、希釈倍率より回収されたストロンチウム量 W_2 (mg) を求める^{*99}。
- 5) ストロンチウムの回収率を次式により計算する。

$$Y = \{W_2 / (W_1 + W_3 \times V)\} \times 100$$

Y : ストロンチウムの回収率(%)

W_1 : 加えた担体ストロンチウムの量(mg)

W_2 : 回収されたストロンチウムの量(mg)^{*98}

W_3 : 試料水中のストロンチウムの量(mg/L)

V : 供試量(L)

^{*99} 例えば、この希釈倍率では、 $W_2 = P \times 100 \times (250/0.5) \times (1/10^3)$ (mg) となる。

4.2 発煙硝酸法

4.2.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 遠心分離機:3000 rpm で 10 分間使用可能なもの
- 2) 電気炉 : 450℃～600℃、昇温時間 3 時間、保持時間 3 時間～48 時間を設定可能なもの
- 3) 電気乾燥器 : 室温～120℃程度まで温度指定が可能なもの
- 4) アスピレーター : 実行排気速度 12～15 L/min 程度、到達圧力 6.6×10^3 程度
- 5) ICP 発光分光分析装置
- 6) 原子吸光分析装置

(2) 器具

- 1) ホットプレート : 80℃～250℃程度に設定可能なこと
- 2) 全量ピペット(またはマイクロピペット):5mL、10mL
- 3) メスシリンダー(または分注器)
- 4) 蒸発皿
- 5) ビーカー:100 mL、200 mL、500 mL、1 L、2 L、3 L、5 L
- 6) 時計皿:75mm φ、105 mm φ、120 mm φ
- 7) ろ紙
 - ・ No.5A : 11 cm φ
 - ・ No.5C : 11cm φ、9cm φ、18.5 cm φ、24 mm φ
 - ・ メンブレンフィルター:11 cm φ (孔径 0.45 μm)、25 mm φ (孔径 0.45 μm)
 - ・ ガラスろ紙 185 mm φ
- 8) 漏斗:65 φ × 8 × 150 mm
- 9) ブフナー漏斗:90 mm φ、110 mm φ
- 10) 吸引瓶:硬質ガラス製、1 L
- 11) ろ過鐘
- 12) ガラスフィルター : ポアサイズ 10-16 μm
- 13) クロマト管 : ガラス製ジョイント付、内径 30 φ、カラム長 30 cm
- 14) 共栓付き三角フラスコ、
- 15) 分離型フィルター : ガラス製、後述図 8.1 参照
- 16) 試料皿:1 インチ φ × 6.2 mm ステンレス製
- 17) デシケーター : 真空タイプが望ましい。乾燥剤を置くタイプでも良い。
- 18) ろ紙ばさみ:後述図 8.3 参照

(3) 試薬

日本工業標準規格(JIS)の試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。本文中の質量及び容量の数字は、単に調製の割合を例示したもので、調製に当たっては必要に応じて適宜増減する。また、体積 a の試薬と体積 b の水を混合した調製試薬は試薬名 (a+b) と記載する^{*100}。

- 1) 塩酸(HCl)^{*101, *102, *103} : 質量分率 35.0%~37.0% (約 12 mol/L)、密度 1.18 g/mL
 - ・ 6 mol/L 塩酸 (塩酸(1+1)) : 水 1 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 3 mol/L 塩酸 (塩酸(1+3)) : 水 3 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 1 mol/L 塩酸 (塩酸(1+11)) : 水 11 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
- 2) 硝酸(HNO₃)^{*101, *102, *103} : 質量分率 60%~61% (約 13 mol/L)、密度 1.38 g/mL
 - ・ 王水: 塩酸 3 容に硝酸 1 容を加えて混合する。使用直前に調製する。
- 3) 発煙硝酸(1.52)^{*101, *102, *103, *104} : 質量分率 97.0%以上 (約 23 mol/L)、密度 1.52 g/mL
- 4) 発煙硝酸(1.45)^{*101, *102, *103, *104} : 質量分率 77.0%~79.0% (約 18 mol/L)、密度 1.45 g/mL
 - ・ 調製する場合: 水 1 容に発煙硝酸 (1.52) 3 容を流水中で冷却しながら少しずつ加える^{*105}。流水中で十分冷却後、水を少しずつ加え、比重計を用いて比重 1.45 とする。
- 5) 酢酸^{*106} (CH₃COOH) : 質量分率 99.7%以上 (約 17 mol/L 以上)、密度 1.05 g/mL 以上
 - ・ 6 mol/L 酢酸 (酢酸(7+13)) : 水 13 容に酢酸 7 容を加えて混合する。
- 6) アンモニア水(NH₃)^{*101, *102, *103} : 質量分率 28.0%~30.0% (約 15 mol/L)、密度 0.90 g/mL
 - ・ 0.15 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+100)) : 水 100 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.03 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+500)) : 水 500 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。

^{*100} JIS K 0050:2019「化学分析方法通則」では、「水との混合比で表す事ができる試薬」に記載の純度、モル濃度及び密度の試薬にのみ適用できるとされている。純度や質量分率の違いによる誤使用を避けるため、本項ではモル濃度も併記する。

^{*101} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質 (大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*102} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*103} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*104} 消防法で危険物第 6 類 (酸化性液体) に分類される。加熱、衝撃、摩擦を避ける、可燃物や金属を近づけない、他の薬品と接触させない、冷暗所に保存する等の注意が必要である。

^{*105} 発熱が非常に激しいので、冷却しながら少しずつ加え、過熱突沸に十分注意する。

^{*106} 消防法で危険物第 4 類 (引火性液体) に分類される。火気厳禁、引火点より低い温度で保管及び使用する、第 1 類及び第 5 類危険物を近づけない、静電気の発生に気を付ける、小分けする場合は容器の容量いっぱいまで入れない (熱膨張による容器破損のおそれあり) 等の注意が必要である。

- 7) シュウ酸二水和物 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^{*107, *108} : 質量分率 99.5%以上
- 8) 水酸化ナトリウム (NaOH) 質量分率 97.0%以上
- ・ 6 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 (水酸化ナトリウム溶液 (24W/V%)) : 水酸化ナトリウム 240g を水に溶解して 1L とする。
- 9) 硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)^{*109} :
- ・ ストロンチウム担体溶液 (10 mgSr/mL) : 硝酸ストロンチウムを 300°C で 2~3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷後、24.15 g を 1 L メスフラスコに移し、水を標線まで加える。
- 10) 塩化鉄(Ⅲ)六水和物 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)^{*103} :
- ・ 塩化鉄(Ⅲ)溶液 (5 mgFe/mL) : 塩化鉄(Ⅲ)六水和物 6.0 g を 500 mL ビーカーに取り、塩酸(1+1) 5 mL 及び水に溶解して 250 mL とする。
- 11) 炭酸カルシウム (CaCO_3) :
- ・ カルシウム担体溶液 (50 mgCa/mL) : 炭酸カルシウム 125 g を 1 L ビーカー^{*110}に取り、水 500 mL を加え、塩酸を少しずつ加えて完全に溶解し、水を加えて 1 L とする。
- 12) 水酸化バリウム八水和物^{*107, *108, *111} ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) :
- ・ バリウム担体溶液 (10 mgBa/mL) : 水酸化バリウム八水和物 5.7 g を 300 mL ビーカーに取り、水 200 mL を加え、塩酸(1+1) を少しずつ加えて pH 約 4 として完全に溶解し、水を加えて 250 mL とする。
- 13) 塩化アンモニウム (NH_4Cl) : 質量分率 99.5%以上
- 14) 酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) : 質量分率 97.0%以上
- ・ 2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 (15.4W/V%) : 酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 154 g を水に溶解して 1 L とする。
 - ・ 0.08 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 (0.6W/V%) : 酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 6 g を水に溶解して 1 L とする。
- 15) 炭酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) :
- ・ 炭酸アンモニウム溶液(飽和) : 炭酸アンモニウム 200 g と水 250mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用后水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。

^{*107} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*108} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*109} 消防法で危険物第 1 類 (酸化性固体) に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*110} 塩酸での溶解時に激しく発泡する。メスフラスコでは栓が吹き飛ぶ危険があるので、ビーカーでの調製が望ましい。

^{*111} 放射性物質を含んでいることがあるので、使用する前に試薬ブランクテストをして分析に支障がある濃度か否かを確認する必要がある。

16) シュウ酸アンモニウム一水和物 ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) :

- ・ シュウ酸アンモニウム溶液 (飽和) : シュウ酸アンモニウム一水和物 30 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解のシュウ酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体のシュウ酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- ・ 0.014 mol/L シュウ酸アンモニウム溶液 (0.2W/V%) : シュウ酸アンモニウム一水和物 2g を水に溶解して 1 L とする。

17) 炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) :

- ・ 炭酸ナトリウム溶液 (飽和) : 炭酸ナトリウム 110 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸ナトリウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸ナトリウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。

18) クロム酸カリウム (K_2CrO_4) :

- ・ 1.5 mol/L クロム酸カリウム溶液 (30W/V%) : クロム酸カリウム 30 g を水に溶解して 100 mL とする。

19) エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

20) pH 試験紙 : pH 範囲 1~11

21) ブロモクレゾールグリーン (BCG) 溶液 (0.04W/V%) : pH 試験用

22) フェノールフタレイン : 質量分率 98.0%以上、変色範囲:pH7.8~pH10.0

- ・ フェノールフタレイン溶液 : フェノールフタレイン 0.5g を 500 mL ビーカーに取り、エタノール 250mL に溶解し、水を加えて 500mL にする。

23) 強酸性陽イオン交換樹脂 (50~100 メッシュ) : 架橋度 8%、50~100 メッシュ

4.2.2 分析操作

4.1.3 で得た分析試料溶液について、3.2.2 の操作を行なう。

4.2.3 安定ストロンチウムの定量

4.1.4 に同じ。

4.2.4 回収されたストロンチウムの定量

4.1.5 に同じ。

第 5 章 海 水

海水中の放射性ストロンチウムは、イオン交換法または発煙硝酸法により定量する。

5.1 イオン交換法

5.1.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 遠心分離機: 3000 rpm で 10 分間使用可能なもの
- 2) 電気炉: 450°C~600°C、昇温時間 3 時間、保持時間 3 時間~48 時間を設定可能なもの
- 3) 電気乾燥器: 室温~120°C程度まで温度指定が可能なもの
- 4) アスピレーター: 実行排気速度 12~15 L/min 程度、到達圧力 6.6×10^3 程度
- 5) ICP 発光分光分析装置
- 6) 原子吸光分析装置

(2) 器具

- 1) ホットプレート: 80°C~250°C程度に設定可能なこと
- 2) 全量ピペット(またはマイクロピペット): 5mL、10mL
- 3) 蒸発皿
- 4) ビーカー: 100 mL、200 mL、500 mL、1 L、2 L、3 L、5 L
- 5) 時計皿: 75mm ϕ 、105 mm ϕ 、120 mm ϕ
- 6) ろ紙
 - ・ No.5A : 11 cm ϕ
 - ・ No.5C : 11cm ϕ 、9cm ϕ 、18.5 cm ϕ 、24mm ϕ
 - ・ メンブレンフィルター (孔径 0.45 μ m、11cm ϕ)、(孔径 0.45 μ m、25mm ϕ)
 - ・ ガラスファイバーろ紙 185mm ϕ (GA200)
- 7) 漏斗: 65 ϕ \times 8 \times 150 mm
- 8) ブフナー漏斗: 90 mm ϕ 、110 mm ϕ
- 9) 吸引瓶: 硬質ガラス製、1 L
- 10) ガラスフィルター: ポアサイズ 10-16 μ m
- 11) クロマト管: ガラス製ジョイント付、内径 30 ϕ 、カラム長 30 cm
- 12) 分液漏斗: 500mL 玉形上 24/40 下 24/40
- 13) 分離型フィルター: ガラス製、後述図 8.1 参照
- 14) 試料皿: 1 インチ ϕ \times 6.2 mm ステンレス製
- 15) デシケーター: 真空タイプが望ましい。乾燥剤を置くタイプでも良い。
- 16) ろ紙ばさみ: 後述図 8.3 参照

(3) 試薬

日本工業標準規格(JIS)の試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。本文中の質量及び容量の数字は、単に調製の割合を例示したもので、調製に当たっては必要に応じて適宜増減する。また、体積 a の試薬と体積 b の水を混合した調製試薬は試薬名 (a+b) と記載する^{*112}。

- 1) 塩酸(HCl)^{*113, *114, *115} : 質量分率 35.0%~37.0% (約 12 mol/L)、密度 1.18 g/mL
 - ・ 6 mol/L 塩酸 (塩酸(1+1)) : 水 1 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 3 mol/L 塩酸 (塩酸(1+3)) : 水 3 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 1 mol/L 塩酸 (塩酸(1+11)) : 水 11 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.5 mol/L 塩酸 (塩酸(1+23)) : 水 23 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
- 2) 硝酸(HNO₃) : 質量分率 60%~61% (約 13 mol/L)、密度 1.38 g/mL
 - ・ 王水: 塩酸 3 容に硝酸 1 容を加えて混合する。使用直前に調製する。
- 3) アンモニア水(NH₃) : 質量分率 28.0%~30.0% (約 15 mol/L)、密度 0.90 g/mL
 - ・ 0.15 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+100)) : 水 100 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.03 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+500)) : 水 500 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
- 4) シュウ酸二水和物(H₂C₂O₄·2H₂O) : 質量分率 99.5%以上
- 5) 水酸化ナトリウム(NaOH) : 質量分率 97.0%以上
 - ・ 6 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 (水酸化ナトリウム溶液(24W/V%)) : 水酸化ナトリウム 240g を水に溶解して 1L とする。
- 6) 硝酸ストロンチウム(Sr(NO₃)₂) :
 - ・ ストロンチウム担体溶液(10 mgSr/mL) : 硝酸ストロンチウムを 300℃で 2~3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷後、24.15 g を 1 L メスフラスコに移し、水を標線まで加える。
- 7) 塩化鉄(Ⅲ)六水和物(FeCl₃·6H₂O)^{*110} :
 - ・ 塩化鉄(Ⅲ)溶液(5 mgFe/mL) : 塩化鉄(Ⅲ)六水和物 6.0 g を 500 mL ビーカーに取り、塩酸(1+1) 5 mL 及び水に溶解して 250 mL とする。
- 8) 炭酸カルシウム(CaCO₃) :

^{*112} JIS K 0050:2019「化学分析方法通則」では、「水との混合比で表す事ができる試薬」に記載の純度、モル濃度及び密度の試薬にのみ適用できるとされている。純度や質量分率の違いによる誤使用を避けるため、本項ではモル濃度も併記する。

^{*113} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質 (大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*114} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*115} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

- ・カルシウム担体溶液(50 mgCa/mL)：炭酸カルシウム 125 g を 1 L ビーカーに取り^{*116}、水 500 mL を加え、塩酸を少しずつ加えて完全に溶解し、水を加えて 1 L とする。
- 9) 塩化アンモニウム(NH₄Cl)：質量分率 99.5%以上
- 10) 酢酸アンモニウム(CH₃COONH₄)：質量分率 97.0%以上
- ・2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液(15.4W/V%)：酢酸アンモニウム 154 g を水に溶解して 1 L とする。
- 11) 炭酸アンモニウム((NH₄)₂CO₃)：
- ・炭酸アンモニウム溶液(飽和)：炭酸アンモニウム 200g と水 250ml をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 12) シュウ酸アンモニウム一水和物((NH₄)₂C₂O₄・H₂O)：
- ・シュウ酸アンモニウム溶液(飽和)：シュウ酸アンモニウム一水和物 30 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解のシュウ酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体のシュウ酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
 - ・0.014 mol/L シュウ酸アンモニウム溶液(0.2W/V%)：シュウ酸アンモニウム一水和物 2g を水に溶解して 1 L とする。
- 13) 炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)：
- ・炭酸ナトリウム溶液(飽和)：炭酸ナトリウム溶液(飽和)：炭酸ナトリウム 110 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸ナトリウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸ナトリウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 14) 硝酸ランタン六水和物(La(NO₃)₃・6H₂O)：質量分率 95.0%以上
- ・0.006 mol/L 硝酸ランタン溶液(0.2W/V%)：硝酸ランタン六水和物 2.66 g を水に溶解して 1 L とする。
- 15) メタノール(CH₃OH)
- 16) エタノール(C₂H₅OH)
- 17) pH 試験紙：pH 範囲 1～11
- 18) ブロモクレゾールグリーン(BCG)溶液(0.04W/V%)：pH 試験用
- 19) フェノールフタレイン：
- ・フェノールフタレイン溶液：フェノールフタレイン 0.5g を 500 mL ビーカーに取り、エタノール 250mL に溶解し、水を加えて 500mL にする。
- 20) 強酸性陽イオン交換樹脂(100～200 メッシュ)：架橋度 8%、100～200 メッシュ

^{*116} 塩酸での溶解時に激しく発泡する。メスフラスコでは栓が吹き飛ぶ危険があるので、ビーカーでの調製が望ましい。

5.1.2 イオン交換樹脂のコンディショニング及びカラム作製

(1) 予備濃縮^{*117}用カラムの作製

- 1) 2.1.2 1)～7)と同じ方法でコンディショニングする。
- 2) コンディショニングしてH型となった樹脂を、気泡が入らないように注意しながら直径 9 cm のクロマト管に長さ 26 ± 0.2 cm になるように詰めて樹脂カラム (以下、大型カラムという) を作る^{*118}。

(2) 分析用カラムの作製

2.1.2 に同じ。

5.1.3 分析操作^{*119}

- 1) 海水試料^{*120} 40 L^{*121} を容器にはかり取る。
- 2) 試料溶液を大型カラムに流速約 30 mL/分を通し、流出液は捨てる。
- 3) 溶離液 A [酢酸アンモニウム溶液 (15.4W/V%) -メタノール (容積比 1:1)] 2.50 L を流速約 30 mL/分を通し、流出液は捨てる。
- 4) 塩酸 (1+2) 6.00 L を流速約 30 mL/分を通し、ストロンチウム等を溶出する。
- 5) 溶出液を 5 L ビーカー 2 個に等分した後、それぞれに以下の操作を行う。
- 6) かき混ぜながら水酸化ナトリウムを少しずつ加えて pH8 以上^{*122} とする。
- 7) 炭酸ナトリウム 50 g を加え、かき混ぜて炭酸ナトリウムを溶解した後、時計皿でおおい加熱沸騰させ、沈殿を熟成する。
- 8) 放冷し沈殿が沈降するまで静置する^{*123}。
- 9) 上澄み液の大部分を傾斜法で除き、残りを遠心分離する。
- 10) 沈殿を合わせ塩酸 50 mL に溶解して 1 L ビーカーに移し、蒸発乾固する
- 11) 乾固物を塩酸 (1+23) 500 mL に溶解する。
- 12) 以下の操作は 2.1.3 18) ～28) に同じ。

^{*117} 解説 B 参照。

^{*118} 大型カラムに海水試料 40 L を通して予備濃縮する。また、予備濃縮操作が終わった大型カラムに、塩酸 (1+1) 10 L を通した後、中性になるまで水を通すと、樹脂は再生され、繰り返し使用できる。

^{*119} 本法の溶離条件は一例である。溶離条件は使用する樹脂やロットで異なることがあるので (解説 A 参照)、ストロンチウムとカルシウムについて使用する樹脂ごとに溶離曲線を作成することが必要である

^{*120} 放射能測定法シリーズ 16 「環境試料採取法」に基づき採取することにより、採取した海水の酸濃度 (塩酸 1mL/海水 1L) は、塩酸 (1+1000) 酸性となる。また、セシウム 137 を同時に分析する場合は、この海水試料にセシウム担体を加え、リンモリブデン酸アンモニウムを用いて放射性セシウムを吸着捕集する。リンモリブデン酸アンモニウムを放射性セシウム分析に、上澄み液を放射性ストロンチウム分析に供する。上澄み液はブフナー漏斗とろ紙 (No. 5C) を用いて吸引る過し、大型カラムに通す。

^{*121} 供試量を増減させたい場合は、大型カラムにおいて使用するイオン交換樹脂及び溶離液の容量を比例させて対応する。例えば、海水試料が 20 L の場合には、大型カラムのサイズについて、初めに直径を計算 $[9 \text{ cm } \phi \times (20 \text{ L}/40 \text{ L})^{1/2} = 6.36 \text{ cm } \phi]$ して 6 cm と決め、次に長さを計算 $[(9 \text{ cm } \phi)^2 \times 26 \text{ cm} \times (20 \text{ L}/40 \text{ L}) \div (6 \text{ cm } \phi)^2 = 29.25 \text{ cm}]$ して 29.3 ± 0.2 cm と決める。また、溶離液の容量は $1/2 (=20\text{L}/40 \text{ L})$ とすれば良い。

^{*122} 発熱するので、十分注意する。pH の確認には pH 試験紙を用いる。

^{*123} 上澄み液に炭酸ナトリウム溶液 (飽和) を滴下し、炭酸塩沈殿の白色の濁りが生じないことを確認する。濁りを生じる場合は、炭酸ナトリウムが不足しているので、炭酸ナトリウムを追加して沈殿生成の操作を繰り返す。

5.1.4 安定ストロンチウムの定量

4.1.4 に同じ。

5.1.5 回収されたストロンチウムの定量

4.1.5 に同じ。

5.2 発煙硝酸法

5.2.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 遠心分離機:3000 rpm で 10 分間使用可能なもの
- 2) 電気炉 : 450℃~600℃、昇温時間 3 時間、保持時間 3 時間~48 時間を設定可能なもの
- 3) 電気乾燥器 : 室温~120℃程度まで温度指定が可能なもの
- 4) アスピレーター : 実行排気速度 12~15 L/min 程度、到達圧力 6.6×10^3 程度
- 5) ICP 発光分光分析装置
- 6) 原子吸光分析装置

(2) 器具

- 1) ホットプレート : 80℃~250℃程度に設定可能なこと
- 2) 全量ピペット(またはマイクロピペット):5mL、10mL
- 3) メスシリンダー(または分注器)
- 4) 蒸発皿
- 5) ビーカー:100 mL、200 mL、500 mL、1 L、2 L、3 L、5 L
- 6) 時計皿:75mm φ、105 mm φ、120 mm φ
- 7) ろ紙
 - ・ No.5A : 11 cm φ
 - ・ No.5C : 11cm φ、9cm φ、18.5 cm φ、24 mm φ
 - ・ メンブレンフィルター:11 cm φ (孔径 0.45 μm)、25mm φ (孔径 0.45 μm)
 - ・ ガラスろ紙 185 mm φ
- 8) 漏斗:65 φ × 8 × 150 mm
- 9) ブフナー漏斗:90 mm φ、110 mm φ
- 10) 吸引瓶:硬質ガラス製、1 L
- 11) ろ過鐘
- 12) ガラスフィルター : ポアサイズ 10-16 μm
- 13) クロマト管 : ガラス製ジョイント付、内径 30 φ、カラム長 30 cm
- 14) 共栓付き三角フラスコ
- 15) 分離型フィルター : ガラス製、後述図 8.1 参照
- 16) 試料皿:1 インチ φ × 6.2 mm ステンレス製
- 17) デンケーター : 真空タイプが望ましい。乾燥剤を置くタイプでも良い。
- 18) ろ紙ばさみ:後述図 8.3 参照

(3) 試薬

日本工業標準規格(JIS)の試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。本文中の質量及び容量の数字は、単に調製の割合を例示したもので、調製に当たっては必要に応じて適宜増減する。また、体積 a の試薬と体積 b の水を混合した調製試薬は試薬名 (a+b) と記載する^{*124}。

- 1) 塩酸(HCl)^{*125, *126, *127} : 質量分率 35.0%~37.0% (約 12 mol/L)、密度 1.18 g/mL
 - ・ 6 mol/L 塩酸 (塩酸(1+1)) : 水 1 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 3 mol/L 塩酸 (塩酸(1+3)) : 水 3 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 1 mol/L 塩酸 (塩酸(1+11)) : 水 11 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
- 2) 硝酸(HNO₃) : 質量分率 60%~61% (約 13 mol/L)、密度 1.38 g/mL
 - ・ 王水: 塩酸 3 容に硝酸 1 容を加えて混合する。使用直前に調製する。
- 3) 発煙硝酸 (1.52)^{*128} : 質量分率 97.0%以上 (約 23 mol/L)、密度 1.52 g/mL
- 4) 発煙硝酸 (1.45) : 質量分率 77.0%~79.0% (約 18 mol/L)、密度 1.45 g/mL
 - ・ 調製する場合: 水 1 容に発煙硝酸 (1.52) 3 容を流水中で冷却しながら少しずつ加える^{*129}。流水中で十分冷却後、水を少しずつ加え、比重計を用いて比重 1.45 とする。
- 5) 酢酸^{*130} (CH₃COOH) : 質量分率 99.7%以上 (約 17 mol/L 以上)、密度 1.05 g/mL 以上
 - ・ 6 mol/L 酢酸 (酢酸(7+13)) : 水 13 容に酢酸 7 容を加えて混合する。
- 6) アンモニア水(NH₃) : 質量分率 28.0%~30.0% (約 15 mol/L)、密度 0.90 g/mL
 - ・ 0.15 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+100)) : 水 100 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.03 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+500)) : 水 500 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
- 7) シュウ酸二水和物(H₂C₂O₄·2H₂O) : 質量分率 99.5%以上
- 8) 水酸化ナトリウム(NaOH) : 質量分率 97.0%以上

^{*124} JIS K 0050:2019「化学分析方法通則」では、「水との混合比で表す事ができる試薬」に記載の純度、モル濃度及び密度の試薬にのみ適用できるとされている。純度や質量分率の違いによる誤使用を避けるため、本項ではモル濃度も併記する。

^{*125} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質 (大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*126} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*127} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*128} 消防法で危険物第 6 類 (酸化性液体) に分類される。加熱、衝撃、摩擦を避ける、可燃物や金属を近づけない、他の薬品と接触させない、冷暗所に保存する等の注意が必要である。

^{*129} 発熱が非常に激しいので、冷却しながら少しずつ加え、過熱突沸に十分注意する。

^{*130} 消防法で危険物第 4 類 (引火性液体) に分類される。火気厳禁、引火点より低い温度で保管及び使用する、第 1 類及び第 5 類危険物を近づけない、静電気の発生に気を付ける、小分けする場合は容器の容量いっぱいまで入れない (熱膨張による容器破損のおそれあり) 等の注意が必要である。

- ・ 6 mol/L 水酸化ナトリウム溶液（水酸化ナトリウム溶液(24W/V%)）：水酸化ナトリウム 240g を水に溶解して 1L とする。
- 9) 硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)^{*131} :
 - ・ ストロンチウム担体溶液(10 mgSr/mL)：硝酸ストロンチウムを 300℃で 2～3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷後、24.15 g を 1 L メスフラスコに移し、水を標線まで加える。
- 10) 塩化鉄(Ⅲ)六水和物($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)^{*129} :
 - ・ 塩化鉄(Ⅲ)溶液(5 mgFe/mL)：塩化鉄(Ⅲ)六水和物 6.0 g を 500 mL ビーカーに取り、塩酸(1+1) 5 mL 及び水に溶解して 250 mL とする。
- 11) 炭酸カルシウム (CaCO_3) :
 - ・ カルシウム担体溶液(50 mgCa/mL)：炭酸カルシウム 125 g を 1 L ビーカー¹³²に取り、水 500 mL を加え、塩酸を少しずつ加えて完全に溶解し、水を加えて 1 L とする。
- 12) 水酸化バリウム八水和物^{*133, *134, *135} ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) :
 - ・ バリウム担体溶液(10 mgBa/mL)：水酸化バリウム八水和物 5.7 g を 300 mL ビーカーに取り、水 200 mL を加え、塩酸(1+1) を少しずつ加えて pH 約 4 として完全に溶解し、水を加えて 250 mL とする。
- 13) 塩化アンモニウム (NH_4Cl) : 質量分率 99.5%以上
- 14) 酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) : 質量分率 97.0%以上
 - ・ 2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液(15.4W/V%)：酢酸アンモニウム($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 154 g を水に溶解して 1 L とする。
 - ・ 0.08 mol/L 酢酸アンモニウム溶液(0.6W/V%)：酢酸アンモニウム($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 6 g を水に溶解して 1 L とする。
- 15) 炭酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) :
 - ・ 炭酸アンモニウム溶液(飽和)：炭酸アンモニウム 200 g と水 250mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用后水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 16) シュウ酸アンモニウム一水和物 ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) :

^{*131} 消防法で危険物第 1 類（酸化性固体）に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*132} 塩酸での溶解時に激しく発泡する。メスフラスコでは栓が吹き飛ぶ危険があるので、ビーカーでの調製が望ましい。

^{*133} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質（作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの）：ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント（リスクの低減対策等）が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*134} 毒物及び劇物取締法の対象物質（急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの）：貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

¹³⁵ 放射性物質を含んでいることがあるので、使用する前に試薬ブランクテストをして分析に支障がある濃度か否かを確認する必要がある。

- ・シュウ酸アンモニウム溶液(飽和)：シュウ酸アンモニウム一水和物 30 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解のシュウ酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体のシュウ酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
 - ・0.014 mol/L シュウ酸アンモニウム溶液(0.2W/V%)：シュウ酸アンモニウム一水和物 2g を水に溶解して 1 L とする。
- 17)炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)：
- ・炭酸ナトリウム溶液(飽和)：炭酸ナトリウム 110 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸ナトリウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸ナトリウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 18)クロム酸カリウム(K₂CrO₄)：
- ・1.5 mol/L クロム酸カリウム溶液(30W/V%)：クロム酸カリウム 30 g を水に溶解して 100 mL とする。
- 19)エタノール(C₂H₅OH)
- 20)pH 試験紙：pH 範囲 1～11
- 21)ブロモクレゾールグリーン(BCG)溶液(0.04W/V%)：pH 試験用
- 22)フェノールフタレイン：質量分率 98.0%以上、変色範囲:pH7.8 - pH10.0
- ・フェノールフタレイン溶液：フェノールフタレイン 0.5g を 500 mL ビーカーに取り、エタノール 250mL に溶解し、水を加えて 500mL にする。
- 23)強酸性陽イオン交換樹脂 (50～100 メッシュ)：架橋度 8%、50～100 メッシュ

5.2.2 分析操作

- 1)海水試料 40 L をテフロン被覆ステンレス製タンクにはかり取る。かくはん機を用いて試料をゆっくりかき混ぜながら、炭酸ナトリウム 400 g を加える。
- 2)炭酸ナトリウムが溶解した後、塩酸(1+1) を少しずつ加えて pH9.7±0.1 に調整^{*136}する。
- 3)かき混ぜながらガスバーナーを用いて加熱し、5 時間煮沸して沈殿を熟成する。
- 4)放冷し沈殿が沈降するまで静置する^{*137}。
- 5)上澄み液の大部分を傾斜法で除き、残りを遠心分離する^{*138}。
- 6)沈殿を硝酸に溶解し、5 L ビーカーに移す。試料溶液の液量を約 1 L まで加熱濃縮する。
- 7)放冷後、ブフナー漏斗とろ紙(No. 5C) を用いて吸引ろ過し、水で洗浄する。ろ液と洗液を元の 5 L ビーカーに戻す。
- 8)流水で冷却しながら発煙硝酸(比重 1.52) 約 3.3 L を少しずつ加える。

^{*136} pH が 10 以上になると炭酸塩沈殿の容積が増加するため、pH 計により調整する。

^{*137} 上澄み液に炭酸ナトリウム溶液(飽和) を滴下し、炭酸塩沈殿の白色の濁りが生じないことを確認する。濁りを生じる場合は、炭酸ナトリウムが不足しているので、炭酸ナトリウムを追加して沈殿生成の操作を繰り返す。

^{*138} 上澄み液は放射性セシウムの分析に使用できる。

- 9) 時計皿でおおい流水中に 1 時間放置した後、ガラス棒でかき混ぜて硝酸塩沈殿を生成し、水槽中に一夜静置する。
- 10) 上澄み液の比重が 1.45 以上であることを比重計で確認した後、上澄み液を傾斜法で除く。
- 11) 水 370 mL を用いて沈殿を溶解し、2 L ビーカーに移す。
- 12) 流水で冷却しながら発煙硝酸(比重 1.52) 約 990 mL を少しずつ加える。
- 13) 時計皿でおおい流水中に 1 時間放置する。
- 14) ガラス棒でかき混ぜて硝酸塩沈殿を生成し、水槽中に一夜静置する。
- 15) 上澄み液の比重が 1.45 以上であることを比重計で確認した後、上澄み液を傾斜法で除く。
- 16) 水 240 mL を用いて沈殿を溶解し、1L ビーカーに移す。
- 17) 流水で冷却しながら発煙硝酸(比重 1.52) 約 660 mL を少しずつ加える。
- 18) 時計皿でおおい流水中に 1 時間放置する。
- 19) ガラス棒でかき混ぜて硝酸塩沈殿を生成し、水槽中に一夜静置する。
- 20) 以下の操作は 3.2.2 9) 以降に同じ。

5.2.3 安定ストロンチウムの定量

4.1.4 に同じ。

5.2.4 回収されたストロンチウムの定量

4.1.5 に同じ。

第 6 章 土壌・海底土

土壌・海底土中の放射性ストロンチウムは、試料を 500 °C で加熱した後、塩酸または硝酸抽出を行い、イオン交換法または発煙硝酸法により定量する。河底土及び湖底土にも適用できる。

6.1 イオン交換法

6.1.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 遠心分離機: 3000 rpm で 10 分間使用可能なもの
- 2) 電気炉: 450°C ~ 600°C、昇温時間 3 時間、保持時間 3 時間 ~ 48 時間を設定可能なもの
- 3) 電気乾燥器: 室温 ~ 120°C 程度まで温度指定が可能なもの
- 4) アスピレーター: 実行排気速度 12 ~ 15 L/min 程度、到達圧力 6.6×10^3 程度
- 5) ICP 発光分光分析装置
- 6) 原子吸光分析装置

(2) 器具

- 1) ホットプレート: 80°C ~ 250°C 程度に設定可能なこと
- 2) 全量ピペット (またはマイクロピペット): 5mL、10mL
- 3) 蒸発皿
- 4) ビーカー: 100 mL、200 mL、500 mL、1 L、2 L、3 L、5 L
- 5) 時計皿: 75mm ϕ 、105 mm ϕ 、120 mm ϕ
- 6) ろ紙
 - No.5A: 11 cm ϕ
 - No.5C: 11cm ϕ 、9cm ϕ 、18.5 cm ϕ 、24 mm ϕ
 - メンブレンフィルター (孔径 0.45 μ m、11 cm ϕ)、(孔径 0.45 μ m、25mm ϕ)
 - ガラスファイバーろ紙 185mm ϕ (GA200)
- 7) 漏斗: 65 ϕ \times 8 \times 150 mm
- 8) ブフナー漏斗: 90 mm ϕ 、110 mm ϕ
- 9) 吸引瓶: 硬質ガラス製、1L
- 10) ガラスフィルター: ポアサイズ 10-16 μ m
- 11) クロマト管: ガラス製ジョイント付、内径 30 ϕ 、カラム長 30 cm
- 12) 分液漏斗: 500mL 玉形上 24/40 下 24/40
- 13) 分離型フィルター: ガラス製、後述図 8.1 参照
- 14) 試料皿: 1 インチ ϕ \times 6.2 mm ステンレス製
- 15) デシケーター: 真空タイプが望ましい。乾燥剤を置くタイプでも良い。
- 16) ろ紙ばさみ: 後述図 8.3 参照

(3) 試薬

日本工業標準規格(JIS)の試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。本文中の質量及び容量の数字は、単に調製の割合を例示したもので、調製に当たっては必要に応じて適宜増減する。また、体積 a の試薬と体積 b の水を混合した調製試薬は試薬名 (a+b) と記載する^{*139}。

- 1) 塩酸(HCl)^{*140, *141, *142} : 質量分率 35.0%~37.0% (約 12 mol/L)、密度 1.18 g/mL
 - ・ 6 mol/L 塩酸 (塩酸(1+1)) : 水 1 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 3 mol/L 塩酸 (塩酸(1+3)) : 水 3 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 1 mol/L 塩酸 (塩酸(1+11)) : 水 11 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.5 mol/L 塩酸 (塩酸(1+23)) : 水 23 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
- 2) 硝酸(HNO₃) : 質量分率 60%~61% (約 13 mol/L)、密度 1.38 g/mL
 - ・ 王水: 塩酸 3 容に硝酸 1 容を加えて混合する。使用直前に調製する。
- 3) アンモニア水(NH₃) : 質量分率 28.0%~30.0% (約 15 mol/L)、密度 0.90 g/mL
 - ・ 0.15 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+100)) : 水 100 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.03 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+500)) : 水 500 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
- 4) シュウ酸二水和物(H₂C₂O₄·2H₂O) : 質量分率 99.5%以上
- 5) 水酸化ナトリウム(NaOH) : 質量分率 97.0%以上
 - ・ 6 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 (水酸化ナトリウム溶液(24W/V%)) : 水酸化ナトリウム 240g を水に溶解して 1L とする。
- 6) 硝酸ストロンチウム(Sr(NO₃)₂) :
 - ・ ストロンチウム担体溶液(10 mgSr/mL) : 硝酸ストロンチウムを 300℃で 2~3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷後、24.15 g を 1 L メスフラスコに移し、水を標線まで加える。
- 7) 塩化鉄(Ⅲ)六水和物(FeCl₃·6H₂O)^{*137} :
 - ・ 塩化鉄(Ⅲ)溶液(5 mgFe/mL) : 塩化鉄(Ⅲ)六水和物 6.0 g を 500 mL ビーカーに取り、塩酸(1+1) 5 mL 及び水に溶解して 250 mL とする。
- 8) 炭酸カルシウム(CaCO₃) :

^{*139} JIS K 0050:2019「化学分析方法通則」では、「水との混合比で表す事ができる試薬」に記載の純度、モル濃度及び密度の試薬にのみ適用できるとされている。純度や質量分率の違いによる誤使用を避けるため、本項ではモル濃度も併記する。

^{*140} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質 (大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*141} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*142} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

- ・カルシウム担体溶液(50 mgCa/mL)：炭酸カルシウム 125 g を 1 L ビーカーに取り^{*143}、水 500 mL を加え、塩酸を少しずつ加えて完全に溶解し、水を加えて 1 L とする。
- 9) 塩化アンモニウム(NH₄Cl)：質量分率 99.5%以上
- 10) 酢酸アンモニウム(CH₃COONH₄)：質量分率 97.0%以上
- ・2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液(15.4W/V%)：酢酸アンモニウム 154 g を水に溶解して 1 L とする。
- 11) 炭酸アンモニウム((NH₄)₂CO₃)：
- ・炭酸アンモニウム溶液(飽和)：炭酸アンモニウム 200g と水 250ml をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 12) シュウ酸アンモニウム一水和物((NH₄)₂C₂O₄・H₂O)：
- ・シュウ酸アンモニウム溶液(飽和)：シュウ酸アンモニウム一水和物 30 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解のシュウ酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体のシュウ酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
 - ・0.014 mol/L シュウ酸アンモニウム溶液(0.2W/V%)：シュウ酸アンモニウム一水和物 2g を水に溶解して 1 L とする。
- 13) 炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)：
- ・炭酸ナトリウム溶液(飽和)：炭酸ナトリウム溶液(飽和)：炭酸ナトリウム 110 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸ナトリウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸ナトリウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 14) 硝酸ランタン六水和物(La(NO₃)₃・6H₂O)：質量分率 95.0%以上
- ・0.006 mol/L 硝酸ランタン溶液(0.2W/V%)：硝酸ランタン六水和物 2.66 g を水に溶解して 1 L とする。
- 15) メタノール(CH₃OH)
- 16) エタノール(C₂H₅OH)
- 17) pH 試験紙：pH 範囲 1～11
- 18) ブロモクレゾールグリーン(BCG)溶液(0.04W/V%)：pH 試験用
- 19) フェノールフタレイン：
- ・フェノールフタレイン溶液：フェノールフタレイン 0.5g を 500 mL ビーカーに取り、エタノール 250mL に溶解し、水を加えて 500mL にする。
- 20) 強酸性陽イオン交換樹脂(100～200 メッシュ)：架橋度 8%、100～200 メッシュ
- 21) 強酸性陽イオン交換樹脂(50～100 メッシュ)：架橋度 8%、50～100 メッシュ

^{*143} 塩酸での溶解時に激しく発泡する。メスフラスコでは栓が吹き飛ぶ危険があるので、ビーカーでの調製が望ましい。

6.1.2 イオン交換樹脂のコンディショニング及びカラム充填

2.1.2に同じ。

6.1.3 分析操作^{*144}

- 1) 乾燥細土 100 g^{*145}を蒸発皿(磁製、直径約 15 cm)にはかり取り、500 °C^{*146}で5時間加熱する。
- 2) 放冷後、2 L ビーカーに移し、ストロンチウム担体溶液(10 mgSr/mL) を正確に 5 mL 加え^{*147}、よくかき混ぜる。
- 3) 塩酸または硝酸 1 L を発泡に注意しながら少しずつ加える^{*148}。
- 4) 時計皿でおおい、ホットプレート上で静かに沸騰する程度で3時間加熱する。
- 5) ブフナー漏斗とろ紙(No. 5C)の上にガラス繊維ろ紙(GA200)を重ねて吸引ろ過し、残留物は温水で洗浄する。
- 6) ろ液と洗液を合わせ、水を加えて液量を約 2.5L とする。
- 7) カルシウム担体溶液(50 mgCa/mL) 5 mL を加え、かき混ぜながら水酸化ナトリウムを少しずつ加えて pH10 以上とする^{*149}。
- 8) 炭酸ナトリウム 50 g を加え、かき混ぜて炭酸ナトリウムを溶解した後、時計皿でおおい加熱沸騰させ、沈殿を熟成する。
- 9) 放冷し沈殿が沈降するまで静置する^{*150}。
- 10) 上澄み液の大部分を傾斜法で除き、残りを遠心分離する^{*151}。
- 11) 沈殿を少過剰の塩酸に溶解し、2 L ビーカーに移し、水を加えて約 1.5 L とする。
- 12) 沸騰するまで加熱した後、シュウ酸 50 g を加え、アンモニア水で pH4.0~4.2 (BCG 溶液、黄色→青緑色) に調整する^{*152}。
- 13) 再度加熱して沈殿を熟成する。放冷し沈殿が沈降するまで静置する^{*153}。
- 14) 傾斜法で上澄み液をできるだけ 3 L ビーカーに移す。沈殿を含む残りは塩酸(1+3)を用いて 1L ビーカーに移す。
- 15) 上澄み液にカルシウム担体溶液(50 mgCa/mL) 5 mL を加える。

^{*144} 本法の分離条件は一例である。分離条件は使用する樹脂やロットで異なることがあるので(解説 A 参照)、ストロンチウムとカルシウムについて使用する樹脂ごとに分離曲線を作成することが必要である。

^{*145} 硫酸塩、硫化物など硫黄化合物を多く含む試料については、分析過程で SrSO₄ を生成して回収率が大きく低下することがある。この場合は、試料に炭酸ナトリウム溶液(30W/V%) 200ml を加えて4時間かくはんし、ろ過後に酸浸出を行うことにより、回収率の低下を防ぐことができる。

^{*146} セシウム 137 を同時に分析する場合は、450°Cで3時間加熱する。

^{*147} セシウム 137 を同時に分析する場合はセシウムの担体も加える。

^{*148} カルシウム含量の多い試料では発泡が激しいので飛散等に注意する。

^{*149} 発熱するので、十分注意する。pH の確認には pH 試験紙を用いる。

^{*150} 上澄み液に炭酸ナトリウム溶液(飽和)を滴下し、炭酸塩沈殿の白色の濁りが生じないことを確認する。濁りを生じる場合は、炭酸ナトリウムが不足しているので、炭酸ナトリウムを追加して沈殿生成の操作を繰り返す。

^{*151} 上澄み液は放射性セシウムの分析に使用できる。

^{*152} pH が高いと鉄が水酸化物として沈殿するので、注意する。

^{*153} 上澄み液にシュウ酸アンモニア溶液(飽和)を滴下し、シュウ酸塩沈殿の白色の濁りが生じないことを確認する。濁りを生じる場合は、シュウ酸が不足しているので、シュウ酸を追加して沈殿生成の操作を繰り返す。

- 16) 加熱し、かき混ぜながら塩酸を少しずつ加え、生成したシュウ酸カルシウムの白い沈殿を一度溶解する。
- 17) 沸騰するまで加熱した後、シュウ酸 10 g を加え、アンモニア水で pH4.0~4.2 (BCG 溶液、黄色→青緑色) に調整する^{*152}。
- 18) 再度加熱して沈殿を熟成する。
- 19) 放冷し沈殿が沈降するまで静置する。
- 20) 傾斜法で上澄み液をできるだけ捨て、沈殿を含む残りは塩酸(1+3) を用いて 14) の 1 L ビーカーに合わせる。
- 21) 加熱しながら塩酸を少しずつ加え、沈殿を完全に溶解し、水を加えて約 600 mL とする。
- 22) 沸騰するまで加熱した後、シュウ酸 5 g を加え、アンモニア水で pH4.0~4.2 (BCG 溶液、黄色→青緑色) に調整する^{*152}。
- 23) 再度加熱して沈殿を熟成する。放冷し沈殿が沈降するまで静置する。
- 24) 以下の操作は 2.1.3(c)9)以降 に同じ。

6.1.4 安定ストロンチウムの定量

(a) ICP 発光分光分析法

- 1) 乾燥細土 10 g を蒸発皿(磁製、直径約 5 cm) にはかり取り、500 °C で 5 時間加熱する。
- 2) 放冷後、500 mL ビーカーに移し、塩酸または硝酸 50 mL を少しずつ加える。
- 3) 時計皿でおおい、ホットプレート上で静かに沸騰する程度で 3 時間加熱する。
- 4) ブフナー漏斗とろ紙 (No. 5C) の上にガラス繊維ろ紙 (GA200) を重ねて吸引ろ過し、残留物は温水で洗浄する。
- 5) ろ液と洗液を合わせ、500 mL メスフラスコに移し、水を標線まで加える (試料溶液)。
- 6) 4.1.4 a) 内標準法もしくは b) 検量線法により乾燥細土中のストロンチウム量 W_3 (mg/g) を求める。

(b) 原子吸光分析法 (標準添加法)

- 1) 乾燥細土 10 g を蒸発皿(磁製、直径約 5 cm) にはかり取り、500 °C で 5 時間加熱する。
- 2) 放冷後、500 mL ビーカーに移し、塩酸または硝酸 50 mL を少しずつ加える。
- 3) 時計皿でおおい、ホットプレート上で静かに沸騰する程度で 3 時間加熱する。
- 4) ブフナー漏斗とろ紙 (No. 5C) の上にガラス繊維ろ紙 (GA200) を重ねて吸引ろ過し、残留物は温水で洗浄する。
- 5) ろ液と洗液を合わせ、水を加えて約 600 mL とする。
- 6) カルシウム担体溶液^{*154} (50 mgCa/mL) 1~2 mL を加え、沸騰するまで加熱した後、シュウ酸 10 g を加え、アンモニア水で pH4.0~4.2 (BCG 溶液、黄色→青緑色) に調整する。
- 7) 再度加熱して沈殿を熟成し、放冷する。
- 8) 放冷後、ガラスフィルター (1G4) を用いて沈殿を吸引ろ別し、少量のシュウ酸アンモニアウム溶液 (0.2W/V%) で洗浄する。

^{*154} 試薬に不純物としてストロンチウムが含まれていることがあるので、その場合試薬ブランクをはかり差し引くか、または、試薬を精製した方がよい。なお、カルシウム含量の多い試料には加える必要はない。

- 7) 50 mL メスフラスコを置いたろ過鐘にガラスフィルターを移し、沈殿を塩酸(1+1) に溶解し、吸引ろ過する。
- 8) ガラスフィルターを水で洗浄後、水を標線まで加える。
- 9) この溶液を 25 mL メスフラスコ 4 個に正確に 5 mL ずつ分取し^{*155}、次にストロンチウム標準溶液(25 mgSr/mL) をそれぞれ正確に 0、1、2、3 mL ずつ加え、水を標線まで加える。

4.1.4(b)と同様に原子吸光分析装置を用いて、吸光度を測定してストロンチウム濃度 P(mgSr/L) を求め、希釈倍率より乾燥細土中のストロンチウム量 W_3 (mg/g) を求める^{*156}。

6.1.5 回収されたストロンチウムの定量

4.1.5 に同じ。

^{*155} ストロンチウム濃度が約 1.5 mg/L になるように希釈するのが望ましい。ここに示す分取量は一例である。

^{*156} 例えば、この希釈倍率では、 $W_3 = P \times 25 \times (50/5) \times (1/10) \times (1/10^3)$ (mg/g) となる。

6.2 発煙硝酸法

6.2.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 遠心分離機:3000 rpm で 10 分間使用可能なもの
- 2) 電気炉 : 450℃~600℃、昇温時間 3 時間、保持時間 3 時間~48 時間を設定可能なもの
- 3) 電気乾燥器 : 室温~120℃程度まで温度指定が可能なもの
- 4) アスピレーター : 実行排気速度 12~15 L/min 程度、到達圧力 6.6×10^3 程度
- 5) ICP 発光分光分析装置
- 6) 原子吸光分析装置

(2) 器具

- 1) ホットプレート : 80℃~250℃程度に設定可能なこと
- 2) 全量ピペット(またはマイクロピペット):5mL、10mL
- 3) メスシリンダー(または分注器)
- 4) 蒸発皿
- 5) ビーカー:100 mL、200 mL、500 mL、1 L、2 L、3 L、5 L
- 6) 時計皿:75mm φ、105 mm φ、120 mm φ
- 7) ろ紙
 - ・ No.5A : 11 cm φ
 - ・ No.5C : 11 cm φ、9 cm φ、18.5 cm φ、24 mm φ
 - ・ メンブレンフィルター:11cm φ (孔径 0.45 μm)、25 mm φ (孔径 0.45 μm)
 - ・ ガラスろ紙 185 mm φ
- 8) 漏斗:65 φ × 8 × 150 mm
- 9) ブフナー漏斗:90 mm φ、110 mm φ
- 10) 吸引瓶:硬質ガラス製、1 L
- 11) ろ過鐘
- 12) ガラスフィルター : ポアサイズ 10-16 μm
- 13) クロマト管 : ガラス製ジョイント付、内径 30 φ、カラム長 30 cm
- 14) 共栓付き三角フラスコ、
- 15) 分離型フィルター : ガラス製、後述図 8.1 参照
- 16) 試料皿:1 インチ φ × 6.2 mm ステンレス製
- 17) デンケーター : 真空タイプが望ましい。乾燥剤を置くタイプでも良い。
- 18) ろ紙ばさみ:後述図 8.3 参照

(3) 試薬

日本工業標準規格(JIS)の試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。本文中の質量及び容量の数字は、単に調製の割合を例示したもので、調製に当たっては必要に応じて適宜増減する。また、体積 a の試薬と体積 b の水を混合した調製試薬は試薬名 (a+b) と記載する^{*157}。

- 1) 塩酸(HCl)^{*158, *159, *160} : 質量分率 35.0%~37.0% (約 12 mol/L)、密度 1.18 g/mL
 - ・ 6 mol/L 塩酸 (塩酸(1+1)) : 水 1 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 3 mol/L 塩酸 (塩酸(1+3)) : 水 3 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 1 mol/L 塩酸 (塩酸(1+11)) : 水 11 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
- 2) 硝酸(HNO₃) : 質量分率 60%~61% (約 13 mol/L)、密度 1.38 g/mL
 - ・ 王水: 塩酸 3 容に硝酸 1 容を加えて混合する。使用直前に調製する。
- 3) 発煙硝酸 (1.52)^{*161} : 質量分率 97.0%以上 (約 23 mol/L)、密度 1.52 g/mL
- 4) 発煙硝酸 (1.45) : 質量分率 77.0%~79.0% (約 18 mol/L)、密度 1.45 g/mL
 - ・ 調製する場合: 水 1 容に発煙硝酸 (1.52) 3 容を流水中で冷却しながら少しずつ加える^{*162}。流水中で十分冷却後、水を少しずつ加え、比重計を用いて比重 1.45 とする。
- 5) 酢酸^{*163} (CH₃COOH) : 質量分率 99.7%以上 (約 17 mol/L 以上)、密度 1.05 g/mL 以上
 - ・ 6 mol/L 酢酸 (酢酸(7+13)) : 水 13 容に酢酸 7 容を加えて混合する。
- 6) アンモニア水(NH₃) : 質量分率 28.0%~30.0% (約 15 mol/L)、密度 0.90 g/mL
 - ・ 0.15 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+100)) : 水 100 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.03 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+500)) : 水 500 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
- 7) シュウ酸二水和物(H₂C₂O₄·2H₂O) : 質量分率 99.5%以上
- 8) 水酸化ナトリウム(NaOH) : 質量分率 97.0%以上

^{*157} JIS K 0050:2019「化学分析方法通則」では、「水との混合比で表す事ができる試薬」に記載の純度、モル濃度及び密度の試薬にのみ適用できるとされている。純度や質量分率の違いによる誤使用を避けるため、本項ではモル濃度も併記する。

^{*158} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質 (大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*159} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*160} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*161} 消防法で危険物第 6 類 (酸化性液体) に分類される。加熱、衝撃、摩擦を避ける、可燃物や金属を近づけない、他の薬品と接触させない、冷暗所に保存する等の注意が必要である。

^{*162} 発熱が非常に激しいので、冷却しながら少しずつ加え、過熱突沸に十分注意する。

^{*163} 消防法で危険物第 4 類 (引火性液体) に分類される。火気厳禁、引火点より低い温度で保管及び使用する、第 1 類及び第 5 類危険物を近づけない、静電気の発生に気を付ける、小分けする場合は容器の容量いっぱいまで入れない (熱膨張による容器破損のおそれあり) 等の注意が必要である。

- ・ 6 mol/L 水酸化ナトリウム溶液（水酸化ナトリウム溶液(24W/V%)）：水酸化ナトリウム 240g を水に溶解して 1L とする。
- 9) 硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)^{*164} :
 - ・ ストロンチウム担体溶液(10 mgSr/mL)：硝酸ストロンチウムを 300℃で 2～3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷後、24.15 g を 1 L メスフラスコに移し、水を標線まで加える。
- 10) 塩化鉄(Ⅲ)六水和物($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)^{*162} :
 - ・ 塩化鉄(Ⅲ)溶液(5 mgFe/mL)：塩化鉄(Ⅲ)六水和物 6.0 g を 500 mL ビーカーに取り、塩酸(1+1) 5 mL 及び水に溶解して 250 mL とする。
- 11) 炭酸カルシウム (CaCO_3) :
 - ・ カルシウム担体溶液(50 mgCa/mL)：炭酸カルシウム 125 g を 1 L ビーカー¹⁶⁵に取り、水 500 mL を加え、塩酸を少しずつ加えて完全に溶解し、水を加えて 1 L とする。
- 12) 水酸化バリウム八水和物^{*166, *167, *168} ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) :
 - ・ バリウム担体溶液(10 mgBa/mL)：水酸化バリウム八水和物 5.7 g を 300 mL ビーカーに取り、水 200 mL を加え、塩酸(1+1) を少しずつ加えて pH 約 4 として完全に溶解し、水を加えて 250 mL とする。
- 13) 塩化アンモニウム (NH_4Cl) : 質量分率 99.5%以上
- 14) 酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) : 質量分率 97.0%以上
 - ・ 2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液(15.4W/V%)：酢酸アンモニウム($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 154 g を水に溶解して 1 L とする。
 - ・ 0.08 mol/L 酢酸アンモニウム溶液(0.6W/V%)：酢酸アンモニウム($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 6 g を水に溶解して 1 L とする。
- 15) 炭酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) :
 - ・ 炭酸アンモニウム溶液(飽和)：炭酸アンモニウム 200 g と水 250mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用后水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 16) シュウ酸アンモニウム一水和物 ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) :

^{*164} 消防法で危険物第 1 類（酸化性固体）に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*165} 塩酸での溶解時に激しく発泡する。メスフラスコでは栓が吹き飛ぶ危険があるので、ビーカーでの調製が望ましい。

^{*166} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質（作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの）：ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント（リスクの低減対策等）が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*167} 毒物及び劇物取締法の対象物質（急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの）：貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*168} 放射性物質を含んでいることがあるので、使用する前に試薬ブランクテストをして分析に支障がある濃度か否かを確認する必要がある。

- ・シュウ酸アンモニウム溶液(飽和)：シュウ酸アンモニウム一水和物 30 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解のシュウ酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体のシュウ酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
 - ・0.014 mol/L シュウ酸アンモニウム溶液(0.2W/V%)：シュウ酸アンモニウム一水和物 2g を水に溶解して 1 L とする。
- 17)炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)：
- ・炭酸ナトリウム溶液(飽和)：炭酸ナトリウム 110 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸ナトリウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸ナトリウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 18)クロム酸カリウム(K_2CrO_4)：
- ・1.5 mol/L クロム酸カリウム溶液(30W/V%)：クロム酸カリウム 30 g を水に溶解して 100 mL とする。
- 19)エタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
- 20)pH 試験紙：pH 範囲 1～11
- 21)ブロモクレゾールグリーン(BCG)溶液(0.04W/V%)：pH 試験用
- 22)フェノールフタレイン¹⁶⁹：質量分率 98.0%以上、変色範囲：pH7.8～pH10.0
- ・フェノールフタレイン溶液：フェノールフタレイン 0.5g を 500 mL ビーカーに取り、エタノール 250mL に溶解し、水を加えて 500mL にする。
- 23)強酸性陽イオン交換樹脂 (50～100 メッシュ)：架橋度 8%、50～100 メッシュ

6.2.2 分析操作

- 1) 6.1.3 1) ～23) に同じ。
- 2) 2.2.2(c) 9) 以降 に同じ^{*170}。

6.2.3 安定ストロンチウムの定量

6.1.4 に同じ。

6.2.4 回収されたストロンチウムの定量

4.1.5 に同じ

^{*169} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質（作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの）：ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント（リスクの低減対策等）が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*170} ウラン、トリウムを多量に含む土壌試料等については、イットリウム 90 の放射能測定において半減期 64.0 時間に従わない可能性がある。その場合は、バリウム除去操作(2.2.2 c) 25)～31)) を繰り返すと有効である。

第 7 章 灰試料

穀類、野菜類、茶葉、松葉、牛乳、海産物、日常食等の中の放射性ストロンチウムは、灰試料を酸に溶解し、イオン交換法または発煙硝酸法により定量する。

7.1 イオン交換法

7.1.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 遠心分離機: 3000 rpm で 10 分間使用可能なもの
- 2) 電気炉: 450°C~600°C、昇温時間 3 時間、保持時間 3 時間~48 時間を設定可能なもの
- 3) 電気乾燥器: 室温~120°C程度まで温度指定が可能なもの
- 4) アスピレーター: 実行排気速度 12~15 L/min 程度、到達圧力 6.6×10^3 程度
- 5) ICP 発光分光分析装置
- 6) 原子吸光分析装置

(2) 器具

- 1) ホットプレート: 80°C~250°C程度に設定可能なこと
- 2) 全量ピペット(またはマイクロピペット): 5mL、10mL
- 3) 蒸発皿
- 4) ビーカー: 100 mL、200 mL、500 mL、1 L、2 L、3 L、5 L
- 5) 時計皿: 75 mm ϕ 、105 mm ϕ 、120 mm ϕ
- 6) ろ紙
 - No.5A : 11 cm ϕ
 - No.5C : 11 cm ϕ 、9 cm ϕ 、18.5 cm ϕ 、24 mm ϕ
 - メンブレンフィルター (孔径 0.45 μ m、11 cm ϕ)、(孔径 0.45 μ m、25 mm ϕ)
 - ガラスファイバーろ紙 185 mm ϕ (GA200)
- 7) 漏斗: 65 ϕ \times 8 \times 150 mm
- 8) ブフナー漏斗: 90 mm ϕ 、110 mm ϕ
- 9) 吸引瓶: 硬質ガラス製、1 L
- 10) ガラスフィルター: ポアサイズ 10-16 μ m
- 11) クロマト管: ガラス製ジョイント付、内径 30 ϕ 、カラム長 30 cm
- 12) 分液漏斗: 500 mL 玉形上 24/40 下 24/40
- 13) 分離型フィルター: ガラス製、後述図 8.1 参照
- 14) 試料皿: 1 インチ ϕ \times 6.2 mm ステンレス製
- 15) デシケーター: 真空タイプが望ましい。乾燥剤を置くタイプでも良い。
- 16) ろ紙ばさみ: 後述図 8.3 参照

(3) 試薬

日本工業標準規格(JIS)の試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。本文中の質量及び容量の数字は、単に調製の割合を例示したもので、調製に当たっては必要に応じて適宜増減する。また、体積 a の試薬と体積 b の水を混合した調製試薬は試薬名 (a+b) と記載する^{*171}。

- 1) 塩酸(HCl)^{*172, *173, *174} : 質量分率 35.0%~37.0% (約 12 mol/L)、密度 1.18 g/mL
 - ・ 6 mol/L 塩酸 (塩酸(1+1)) : 水 1 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 3 mol/L 塩酸 (塩酸(1+3)) : 水 3 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 1 mol/L 塩酸 (塩酸(1+11)) : 水 11 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.5 mol/L 塩酸 (塩酸(1+23)) : 水 23 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
- 2) 硝酸(HNO₃) : 質量分率 60%~61% (約 13 mol/L)、密度 1.38 g/mL
 - ・ 王水: 塩酸 3 容に硝酸 1 容を加えて混合する。使用直前に調製する。
- 3) アンモニア水(NH₃) : 質量分率 28.0%~30.0% (約 15 mol/L)、密度 0.90 g/mL
 - ・ 0.15 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+100)) : 水 100 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.03 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+500)) : 水 500 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
- 4) シュウ酸二水和物(H₂C₂O₄·2H₂O) : 質量分率 99.5%以上
- 5) 水酸化ナトリウム(NaOH) : 質量分率 97.0%以上
 - ・ 6 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 (水酸化ナトリウム溶液(24W/V%)) : 水酸化ナトリウム 240g を水に溶解して 1L とする。
- 6) 硝酸ストロンチウム(Sr(NO₃)₂) :
 - ・ ストロンチウム担体溶液(10 mgSr/mL) : 硝酸ストロンチウムを 300℃で 2~3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷後、24.15 g を 1 L メスフラスコに移し、水を標線まで加える。
- 7) 塩化鉄(Ⅲ)六水和物(FeCl₃·6H₂O)^{*169} :
 - ・ 塩化鉄(Ⅲ)溶液(5 mgFe/mL) : 塩化鉄(Ⅲ)六水和物 6.0 g を 500 mL ビーカーに取り、塩酸(1+1) 5 mL 及び水に溶解して 250 mL とする。
- 8) 炭酸カルシウム(CaCO₃) :

^{*171} JIS K 0050:2019「化学分析方法通則」では、「水との混合比で表す事ができる試薬」に記載の純度、モル濃度及び密度の試薬にのみ適用できるとされている。純度や質量分率の違いによる誤使用を避けるため、本項ではモル濃度も併記する。

^{*172} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質 (大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*173} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*174} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

- ・カルシウム担体溶液(50 mgCa/mL)：炭酸カルシウム 125 g を 1 L ビーカーに取り^{*175}、水 500 mL を加え、塩酸を少しずつ加えて完全に溶解し、水を加えて 1 L とする。
- 9) 塩化アンモニウム(NH₄Cl)：質量分率 99.5%以上
- 10) 酢酸アンモニウム(CH₃COONH₄)：質量分率 97.0%以上
 - ・2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液(15.4W/V%)：酢酸アンモニウム 154 g を水に溶解して 1 L とする。
- 11) 炭酸アンモニウム((NH₄)₂CO₃)：
 - ・炭酸アンモニウム溶液(飽和)：炭酸アンモニウム 200g と水 250ml をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 12) シュウ酸アンモニウム一水和物((NH₄)₂C₂O₄・H₂O)：
 - ・シュウ酸アンモニウム溶液(飽和)：シュウ酸アンモニウム一水和物 30 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解のシュウ酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体のシュウ酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
 - ・0.014 mol/L シュウ酸アンモニウム溶液(0.2W/V%)：シュウ酸アンモニウム一水和物 2g を水に溶解して 1 L とする。
- 13) 炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)：
 - ・炭酸ナトリウム溶液(飽和)：炭酸ナトリウム溶液(飽和)：炭酸ナトリウム 110 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸ナトリウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸ナトリウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 14) 硝酸ランタン六水和物(La(NO₃)₃・6H₂O)：質量分率 95.0%以上
 - ・0.006 mol/L 硝酸ランタン溶液(0.2W/V%)：硝酸ランタン六水和物 2.66 g を水に溶解して 1 L とする。
- 15) メタノール(CH₃OH)
- 16) エタノール(C₂H₅OH)
- 17) pH 試験紙：pH 範囲 1～11
- 18) ブロモクレゾールグリーン(BCG)溶液(0.04W/V%)：pH 試験用
- 19) フェノールフタレイン：
 - ・フェノールフタレイン溶液：フェノールフタレイン 0.5g を 500 mL ビーカーに取り、エタノール 250mL に溶解し、水を加えて 500mL にする。

7.1.2 イオン交換樹脂のコンディショニング及びカラム作製

2.1.2 に同じ。

^{*175} 塩酸での溶解時に激しく発泡する。メスフラスコでは栓が吹き飛ぶ危険があるので、ビーカーでの調製が望ましい。

7.1.3 分析操作^{*176}

- 1) 生質量 1 kg に相当する灰試料をビーカー^{*177}に取り、水で湿した後、ストロンチウム担体溶液 (10 mgSr/mL) を正確に 5 mL 加える^{*178}。
- 2) 王水を加え、ホットプレート上で蒸発乾固する。
- 3) 硝酸を加え、再度蒸発乾固する^{*179}。
- 4) 塩酸 (1+1) 100~300 mL を加えてホットプレート上で 1 時間加熱する。
- 5) ブフナー漏斗とろ紙 (No. 5C) を用いて吸引ろ過し、残留物は温水で洗浄する。
- 6) ろ液と洗液を合わせ、ビーカー^{*180}に移し、ビーカー容量のほぼ 7 割まで水を加える^{*181}。
- 7) 以下の操作は 2.1.3 に同じ^{*182}。

7.1.4 安定ストロンチウムの定量^{*183}

(a) ICP 発光分光分析法

- 1) 灰試料 1 g をはかり取り、200 mL ビーカーに入れ、水で湿した後、硝酸 15 mL を加えてホットプレート上で蒸発乾固する。
- 2) 硝酸 10 mL を加え、再度蒸発乾固する。
- 3) 塩酸 (1+1) 20 mL を加え、ホットプレート上で蒸発乾固する。
- 4) 塩酸 (1+1) 30 mL を加え、ホットプレート上で加熱する。
- 5) 放冷後、ろ紙 (No. 5C) を用いてろ過し、ろ液は 100 mL メスフラスコに受ける。
- 6) 水を標線まで加える (試料溶液)。

a) 内標準法

- 1) 試料溶液を 50 mL メスフラスコに正確に 5 mL 分取する。イットリウム標準溶液 (50 mgY/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。
- 2) 50 mL メスフラスコ 5 個にイットリウム標準溶液 (50 mgY/L) を正確に 1 mL 加え、次にストロンチウム標準溶液 (5 mgSr/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 mgSr/L) とする。

^{*176} 本法の溶離条件は一例である。溶離条件は使用する樹脂やロットで異なることがあるので (解説 A 参照)、ストロンチウムとカルシウムについて使用する樹脂ごとに溶離曲線を作成することが必要である。

^{*177} 使用するビーカーサイズの目安は、灰 10~20 g で 1 L ビーカー、灰 30 g で 2 L ビーカー、灰 40~50 g で 3 L ビーカーである。

^{*178} セシウム 137 を同時に分析する場合はセシウムの担体も加える。

^{*179} 試料中に有機物 (黒色または黒かっ色) が残っている場合は、さらに硝酸を加え加熱分解する。

^{*180} 使用するビーカーサイズの目安は灰 10 g で 1 L ビーカー、灰 20 g で 2 L ビーカー、灰 30 g 以上で 3 L ビーカーである。

^{*181} 精米、茶葉などのカルシウム含量が少ない試料には、カルシウム担体溶液 (50 mgCa/mL) 5 mL を加えた方がよい。

^{*182} 加える炭酸ナトリウム量の目安は灰 10 g あたり 10 g であり、最大 30 g までである。シュウ酸塩沈殿を生成させるときに使用するビーカーサイズの目安は灰 10~20 g で 1 L ビーカー、灰 30~40 g で 2 L ビーカー、灰 50 g 以上で 3 L ビーカーであり、また、加えるシュウ酸量の目安は魚類、スキムミルクが 30 g、海藻、ドライミルクが 20 g、その他が 10 g である。

^{*183} 精米、牛乳などは安定ストロンチウム含量が非常に少なく、定量する必要はない。

- 3) ICP 発光分光分析装置を用い、検量線用溶液及び測定試料用溶液のストロンチウム発光強度(測定波長 ; 407.771 nm) とイットリウム発光強度(測定波長 ; 371.029 nm) の比(ストロンチウム発光強度/イットリウム発光強度) を測定する。
- 4) 検量線から測定試料用溶液のストロンチウム濃度 P(mgSr/L) を求め、希釈倍率より灰試料中のストロンチウム量 W_3 (灰中%) を求める^{*184}。

b) 検量線法

- 1) 試料溶液を 50 mL メスフラスコに正確に 5 mL 分取する。水を標線まで加えて、測定試料用溶液とする。
- 2) 50 mL メスフラスコ 5 個にストロンチウム標準溶液(5 mgSr/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 mgSr/L) とする。
- 3) ICP 発光分光分析装置を用い、検量線用溶液及び測定試料用溶液の発光強度(測定波長 ; 407.771 nm) を測定する。
- 4) 検量線から測定試料用溶液のストロンチウム濃度 P(mgSr/L) を求め、希釈倍率より灰試料中のストロンチウム量 W_3 (灰中%) を求める^{*184}。

(b) 原子吸光分析法 (標準添加法)

- 1) 灰試料 1 g をはかり取り、200 mL ビーカーに入れ、水で湿した後、硝酸 15 mL を加えてホットプレート上で蒸発乾固する。
- 2) 硝酸 10 mL を加え、再度蒸発乾固する。
- 3) 塩酸(1+1) 20 mL を加え、ホットプレート上で蒸発乾固する。
- 4) 塩酸(1+1) 30 mL を加え、ホットプレート上で加熱する。
- 5) 放冷後、ろ紙(No. 5C) を用いてろ過し、ろ液は 100 mL メスフラスコに受ける。
- 6) 水を標線まで加える(試料溶液)。
- 7) 200 mL ビーカーに試料溶液を正確に 50 mL 分取し、水を加えて約 100 mL とする。
- 8) 約 80 °C に加熱してシュウ酸 5 g を加え、アンモニア水で pH4.0~4.2 (BCG 溶液、黄色 → 青緑色) に調整する。
- 9) 再度加熱して沈殿を熟成する。
- 10) 放冷後、ガラスフィルター(1G4) を用いて沈殿を吸引ろ別し、少量のシュウ酸アンモニウム溶液(0.2W/V%) で洗浄する。
- 11) 50 mL メスフラスコを置いたろ過鐘にガラスフィルターを移し、沈殿をできるだけ少量の塩酸(1+1) に溶解し、吸引ろ過する。
- 12) ガラスフィルターを水で洗浄後、水を標線まで加える。
- 13) 溶液を 25 mL メスフラスコ 4 個に正確に 5 mL ずつ分取する^{*185}。

^{*184} 例えば、ここの希釈倍率では、 $W_3 = P \times 50 \times (100/5) \times (1/10^3) \times (1/1) \times (1/10)$ (灰中%) となる。

^{*185} ストロンチウム濃度が約 1.5 mg/L になるように希釈するのが望ましい。ここに示す分取量は一例である。

- 14) 標準ストロンチウム溶液(25 mgSr/L) をそれぞれ正確に 0、1、2、3 mL ずつ加え、水を標線まで加える。
- 15) 4.1.5(b)と同様に原子吸光分析装置を用いて、吸光度を測定してストロンチウム濃度 P(mgSr/L) を求め、希釈倍率より灰試料中のストロンチウム量 W_3 (灰中%) を求める^{*186}。

7.1.5 カルシウムの定量

(a) ICP 発光分光分析法

- 1) 灰試料 1 g をはかり取り、200 mL ビーカーに入れ、水で湿した後、硝酸 15 mL を加えてホットプレート上で蒸発乾固する。
- 2) 硝酸 10 mL を加え、再度蒸発乾固する。
- 3) 塩酸(1+1) 20 mL を加え、ホットプレート上で蒸発乾固する。
- 4) 塩酸(1+1) 30 mL を加え、ホットプレート上で加熱する。
- 5) 放冷後、ろ紙(No. 5C) を用いてろ過し、ろ液は 100 mL メスフラスコに受ける。
- 6) 水を標線まで加える(試料溶液)。

a) 内標準法

- 1) 50 mL メスフラスコ中のカルシウム量が 50 μ g 程度になるように水で希釈を繰り返した後、イットリウム標準溶液(50 mgY/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。
- 2) 50 mL メスフラスコ 6 個にイットリウム標準溶液(50 mgY/L) を正確に 1 mL 加え、次にカルシウム標準溶液(5 mgCa/L) をそれぞれ正確に 0、0.5、1、5、10、30 mL ずつ加える。水を標線まで加えて検量線用溶液(0、0.05、0.1、0.5、1、3 mgCa/L) とする。
- 3) ICP 発光分光分析装置を用い、検量線用溶液及び測定試料用溶液のカルシウム発光強度(測定波長 ; 393.366 nm) とイットリウム発光強度(測定波長 ; 371.029 nm) の比(カルシウム発光強度/イットリウム発光強度) を測定する。
- 4) 検量線から測定試料用溶液のカルシウム濃度 P(mgCa/L) を求め、希釈倍率より灰試料中のカルシウム量 m_2 (mg) を求める。
- 5) 灰中のカルシウム量は次式により計算する。

$$C = (m_2/m_1) \times (1/10^3) \times 100$$

C : 灰中のカルシウム量(灰中%)

m_1 : はかり取った灰試料の量(g)

m_2 : はかり取った灰試料中のカルシウム量(mg)

b) 検量線法

- 1) 50 mL メスフラスコ中のカルシウム量が 50 μ g 程度になるように水で希釈を繰り返した後、水を標線まで加えて測定試料用溶液とする。

^{*186} 例えば、ここの希釈倍率では、 $W_3 = P \times 25 \times (50/5) \times (100/50) \times (1/10^3) \times (1/1) \times (1/10)$ (灰試料中%) となる。

- 2) 50 mL メスフラスコ 6 個にカルシウム標準溶液(5 mgCa/L) をそれぞれ正確に 0、0.5、1、5、10、30 mL ずつ加える。水を標線まで加えて検量線用溶液(0、0.05、0.1、0.5、1、3 mgCa/L) とする。
- 3) ICP 発光分光分析装置を用い、検量線用溶液及び測定試料用溶液の発光強度(測定波長 ; 393.366 nm) を測定する。
- 4) 検量線から測定試料用溶液のカルシウム濃度 P(mgCa/L) を求め、希釈倍率より灰試料中のカルシウム量 m_2 (mg) を求める。
- 5) 灰中のカルシウム量は次式により計算する。

$$C = (m_2/m_1) \times (1/10^3) \times 100$$

C : 灰中のカルシウム量(灰中%)

m_1 : はかり取った灰試料の量(g)

m_2 : はかり取った灰試料中のカルシウム量(mg)

(b) 原子吸光分析法

- 1) 灰試料 1 g をはかり取り、200 mL ビーカーに入れ、水で湿した後、硝酸 15 mL を加えてホットプレート上で蒸発乾固する。
- 2) 硝酸 10 mL を加え、再度蒸発乾固する。
- 3) 塩酸(1+1) 20 mL を加え、ホットプレート上で蒸発乾固する。
- 4) 塩酸(1+1) 30 mL を加え、ホットプレート上で加熱する。
- 5) 放冷後、ろ紙(No. 5C) を用いてろ過し、ろ液は 100 mL メスフラスコに受ける。
- 6) 水を標線まで加える(試料溶液)。
- 7) 50 mL メスフラスコ中のカルシウム量が 0.05~0.1 mg 程度になるように水で希釈を繰り返した後、ストロンチウム担体溶液(10 mgSr/mL) を正確に 5 mL 加える。水を標線まで加えて測定試料用溶液(1~2 mgCa/mL) とする。
- 8) 50 mL メスフラスコ 4 個にストロンチウム担体溶液(10 mgSr/mL) を正確に 5 mL ずつ取り、次にカルシウム標準溶液(50 mgCa/L) をそれぞれ正確に 0、1、2、3 mL ずつ加える。水を標線まで加えて検量線用溶液(0、1、2、3 mgCa/L) とする。
- 9) 原子吸光分析装置を用い、検量線用溶液及び測定試料用溶液の吸光度(測定波長 ; 422.7 nm) を測定する。
- 10) 検量線から測定試料用溶液のカルシウム濃度 P(mgCa/L) を求め、希釈倍率より試料中のカルシウム量 m_2 (mg) を求める。
- 11) 灰中のカルシウム量を次式により計算する。

$$C = (m_2/m_1) \times (1/10^3) \times 100$$

C : 灰中のカルシウム量(灰中%)

m_1 : はかり取った灰試料の量(g)

m_2 : はかり取った灰試料中のカルシウム量(mg)

(c) 過マンガン酸カリウム滴定法

- 1) 灰試料 1 g をはかり取り、200 mL ビーカーに入れ、水で湿した後、硝酸 15 mL を加えてホットプレート上で蒸発乾固する。
- 2) 硝酸 10 mL を加え、再度蒸発乾固する。
- 3) 塩酸(1+1) 20 mL を加え、ホットプレート上で蒸発乾固する。
- 4) 塩酸(1+1) 30 mL を加え、ホットプレート上で加熱する。
- 5) 放冷後、ろ紙(No. 5C) を用いてろ過し、ろ液は 100 mL メスフラスコに受ける。
- 6) 水を標線まで加える(試料溶液)。
- 7) 試料溶液から、カルシウム量 20~40 mg 程度を 300 mL ビーカーに分取し、水を加えて約 200 mL とする。
- 8) 約 80 °C に熱してシュウ酸 5 g を加え、アンモニア水で pH4.0~4.2 (BCG 溶液、黄色→青緑色) に調整する。
- 9) 再度加熱して沈殿を熟成する。
- 10) 放冷後、ろ紙(No. 5C) を用いて沈殿をろ別し、ろ紙及び沈殿は温水で十分に(10 回程度)洗浄する。
- 11) ろ紙ごと沈殿を 300 mL ビーカーに移し、温水 200 mL 及び硫酸(1+3) 30 mL を加えて沈殿を溶解する。
- 12) 液温を 70 °C 付近に保ちながら 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。かき混ぜても 15 秒くらい淡紅色が残る点を終点とする。
- 13) 終点までに要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム標準溶液の量 V(mL) から、灰中のカルシウム量 C(灰中%) を次式により計算する。

$$C = \{(V - V_1 - V_2) \times F \times 0.002004 / \text{mL}\} \times (100/d) \times 100$$

C : 灰中のカルシウム量(灰中%)

mL : はかり取った灰試料の量(g)

V : 分取試料に要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム標準溶液の量(mL)

V₁ : ブランクに要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム標準溶液の量(mL)

V₂ : 灰試料中に共存するストロンチウムから生成したシュウ酸塩沈殿により消費された 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム標準溶液の量(mL)^{*187}

$$V_2 = (m_1 \times W_3 / 0.4381 \times F) \times (d/100)$$

F : 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム標準溶液のファクター^{*188}

d : 操作(2) の分取量(mL)

7.1.6 回収されたストロンチウムの定量

4.1.5 に同じ

^{*187} 8.1.5 の結果(灰試料中のストロンチウム量 W₃(灰中%)) を用いて次式により計算される。

^{*188} 100~200 mg のシュウ酸ナトリウムを正確にはかり取り(m₃mg)、0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、これに要した量(mL) からブランクに要した量(mL) を差し引き(V₄mL)、次式により計算する。F = m₃ / (6.701 × V₄)

7.2 発煙硝酸法

7.2.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) 遠心分離機:3000 rpm で 10 分間使用可能なもの
- 2) 電気炉 : 450℃~600℃、昇温時間 3 時間、保持時間 3 時間~48 時間を設定可能なもの
- 3) 電気乾燥器 : 室温~120℃程度まで温度指定が可能なもの
- 4) アスピレーター : 実行排気速度 12~15 L/min 程度、到達圧力 6.6×10^3 程度
- 5) ICP 発光分光分析装置
- 6) 原子吸光分析装置

(2) 器具

- 1) ホットプレート : 80℃~250℃程度に設定可能なこと
- 2) 全量ピペット(またはマイクロピペット):5mL、10mL
- 3) メスシリンダー(または分注器)
- 4) 蒸発皿
- 5) ビーカー:100 mL、200 mL、500 mL、1 L、2 L、3 L、5 L
- 6) 時計皿:75mm φ、105 mm φ、120 mm φ
- 7) ろ紙
 - ・ No.5A : 11 cm φ
 - ・ No.5C : 11cm φ、9cm φ、18.5 cm φ、24mm φ
 - ・ メンブレンフィルター:11cm φ (孔径 0.45 μm)、25mm φ (孔径 0.45 μm)
 - ・ ガラスろ紙 185 mm φ
- 8) 漏斗:65 φ × 8 × 150 mm
- 9) ブフナー漏斗:90 mm φ、110 mm φ
- 10) 吸引瓶:硬質ガラス製、1L
- 11) ろ過鐘
- 12) ガラスフィルター : ポアサイズ 10-16 μm
- 13) クロマト管 : ガラス製ジョイント付、内径 30 φ、カラム長 30 cm
- 14) 共栓付き三角フラスコ、
- 15) 分離型フィルター : ガラス製、後述図 8.1 参照
- 16) 試料皿:1 インチ φ × 6.2 mm ステンレス製
- 17) デンケーター : 真空タイプが望ましい。乾燥剤を置くタイプでも良い。
- 18) ろ紙ばさみ:後述図 8.3 参照

(3) 試薬

日本工業標準規格(JIS)の試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。本文中の質量及び容量の数字は、単に調製の割合を例示したもので、調製に当たっては必要に応じて適宜増減する。また、体積 a の試薬と体積 b の水を混合した調製試薬は試薬名 (a+b) と記載する^{*189}。

- 1) 塩酸(HCl)^{*190, *191, *192} : 質量分率 35.0%~37.0% (約 12 mol/L)、密度 1.18 g/mL
 - ・ 6 mol/L 塩酸 (塩酸(1+1)) : 水 1 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 3 mol/L 塩酸 (塩酸(1+3)) : 水 3 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 1 mol/L 塩酸 (塩酸(1+11)) : 水 11 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
- 2) 硝酸(HNO₃) : 質量分率 60%~61% (約 13 mol/L)、密度 1.38 g/mL
 - ・ 王水: 塩酸 3 容に硝酸 1 容を加えて混合する。使用直前に調製する。
- 3) 発煙硝酸 (1.52)^{*193} : 質量分率 97.0%以上 (約 23 mol/L)、密度 1.52 g/mL
- 4) 発煙硝酸 (1.45) : 質量分率 77.0%~79.0% (約 18 mol/L)、密度 1.45 g/mL
 - ・ 調製する場合: 水 1 容に発煙硝酸 (1.52) 3 容を流水中で冷却しながら少しずつ加える^{*194}。流水中で十分冷却後、水を少しずつ加え、比重計を用いて比重 1.45 とする。
- 5) 酢酸^{*195} (CH₃COOH) : 質量分率 99.7%以上 (約 17 mol/L 以上)、密度 1.05 g/mL 以上
 - ・ 6 mol/L 酢酸 (酢酸(7+13)) : 水 13 容に酢酸 7 容を加えて混合する。
- 6) アンモニア水(NH₃) : 質量分率 28.0%~30.0% (約 15 mol/L)、密度 0.90 g/mL
 - ・ 0.15 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+100)) : 水 100 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.03 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+500)) : 水 500 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
- 7) シュウ酸二水和物(H₂C₂O₄·2H₂O) : 質量分率 99.5%以上
- 8) 水酸化ナトリウム(NaOH) : 質量分率 97.0%以上
 - ・ 6 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 (水酸化ナトリウム溶液(24W/V%)) : 水酸化ナトリウム 240g を水に溶解して 1L とする。
- 9) 硝酸ストロンチウム(Sr(NO₃)₂)^{*196} :
 - ・ ストロンチウム担体溶液(10 mgSr/mL) : 硝酸ストロンチウムを 300℃で 2~3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷後、24.15 g を 1 L メスフラスコに移し、水を標線まで加える。

^{*189} JIS K 0050:2019「化学分析方法通則」では、「水との混合比で表す事ができる試薬」に記載の純度、モル濃度及び密度の試薬にのみ適用できるとされている。純度や質量分率の違いによる誤使用を避けるため、本項ではモル濃度も併記する。

^{*190} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質 (大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*191} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*192} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*193} 消防法で危険物第 6 類 (酸化性液体) に分類される。加熱、衝撃、摩擦を避ける、可燃物や金属を近づけない、他の薬品と接触させない、冷暗所に保存する等の注意が必要である。

^{*194} 発熱が非常に激しいので、冷却しながら少しずつ加え、過熱突沸に十分注意する。

^{*195} 消防法で危険物第 4 類 (引火性液体) に分類される。火気厳禁、引火点より低い温度で保管及び使用する、第 1 類及び第 5 類危険物を近づけない、静電気の発生に気を付ける、小分けする場合は容器の容量いっぱいまで入れない (熱膨張による容器破損のおそれあり) 等の注意が必要である。

^{*196} 消防法で危険物第 1 類 (酸化性固体) に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

- 10) 塩化鉄(Ⅲ)六水和物($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)^{*194} :
- ・塩化鉄(Ⅲ)溶液(5 mgFe/mL) : 塩化鉄(Ⅲ)六水和物 6.0 g を 500 mL ビーカーに取り、塩酸(1+1) 5 mL 及び水に溶解して 250 mL とする。
- 11) 炭酸カルシウム(CaCO_3) :
- ・カルシウム担体溶液(50 mgCa/mL) : 炭酸カルシウム 125 g を 1 L ビーカーに取り^{*197}、水 500 mL を加え、塩酸を少しずつ加えて完全に溶解し、水を加えて 1 L とする。
- 12) 水酸化バリウム八水和物^{*198, *199, *200} ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) :
- ・バリウム担体溶液(10 mgBa/mL) : 水酸化バリウム八水和物 5.7 g を 300 mL ビーカーに取り、水 200 mL を加え、塩酸(1+1) を少しずつ加えて pH 約 4 として完全に溶解し、水を加えて 250 mL とする。
- 13) 塩化アンモニウム (NH_4Cl) : 質量分率 99.5%以上
- 14) 酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) : 質量分率 97.0%以上
- ・2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液(15.4W/V%) : 酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 154 g を水に溶解して 1 L とする。
 - ・0.08 mol/L 酢酸アンモニウム溶液(0.6W/V%) : 酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 6 g を水に溶解して 1 L とする。
- 15) 炭酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) :
- ・炭酸アンモニウム溶液(飽和) : 炭酸アンモニウム 200 g と水 250mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 16) シュウ酸アンモニウム一水和物 ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) :
- ・シュウ酸アンモニウム溶液(飽和) : シュウ酸アンモニウム一水和物 30 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解のシュウ酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体のシュウ酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
 - ・0.014 mol/L シュウ酸アンモニウム溶液(0.2W/V%) : シュウ酸アンモニウム一水和物 2g を水に溶解して 1 L とする。
- 17) 炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) :
- ・炭酸ナトリウム溶液(飽和) : 炭酸ナトリウム 110 g と水 250 mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸ナトリウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸ナトリウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 18) クロム酸カリウム (K_2CrO_4) :
- ・1.5 mol/L クロム酸カリウム溶液(30W/V%) : クロム酸カリウム 30 g を水に溶解して 100 mL とする。
- 19) エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
- 20) pH 試験紙 : pH 範囲 1~11
- 21) ブロモクレゾールグリーン (BCG) 溶液(0.04W/V%) : pH 試験用

^{*197} 塩酸での溶解時に激しく発泡する。メスフラスコでは栓が吹き飛ぶ危険があるので、ビーカーでの調製が望ましい。

^{*198} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*199} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*200} 放射性物質を含んでいることがあるので、使用前に試薬ブランクテストをして分析に支障がある濃度か否かを確認する必要がある。

- 22) フェノールフタレイン^{*201}：質量分率 98.0%以上、変色範囲：pH7.8～pH10.0
・フェノールフタレイン溶液：フェノールフタレイン 0.5g を 500 mL ビーカーに取り、エタノール 250mL に溶解し、水を加えて 500mL にする。
- 23) 強酸性陽イオン交換樹脂（50～100 メッシュ）：架橋度 8%、50～100 メッシュ

7.2.2 分析操作

- 1) 7.1.3 に同じ。
- 2) 2.2.2(c) に同じ^{*202}。

7.2.3 安定ストロンチウムの定量^{*203}

- 7.1.4 に同じ。

7.2.4 カルシウムの定量

- 7.1.5 に同じ。

7.2.5 回収されたストロンチウムの定量

- 4.1.5 に同じ

^{*201} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質（作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの）：ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント（リスクの低減対策等）が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*202} 加える炭酸ナトリウム量の目安は灰 10 g あたり 10 g であり、最大 30g までである。また、シュウ酸塩沈殿を生成させるときに使用するビーカーサイズの目安は灰 10～20 g で 1 L ビーカー、灰 30～40 g で 2 L ビーカー、灰 50 g 以上で 3 L ビーカーであり、加えるシュウ酸量の目安は魚類、スキムミルクが 30 g、海藻、ドライミルクが 20 g、その他が 10 g である。

^{*203} 精米、牛乳などは安定ストロンチウム含量が非常に少なく、定量する必要はない。

第 8 章 測定

ストロンチウム 90 は、これと放射平衡にある娘核種のイットリウム 90 を分離して測定することによって、定量する。ストロンチウム 89 は、炭酸ストロンチウムの放射能を測定した後、その炭酸ストロンチウムからイットリウム 90 を分離して測定し、炭酸ストロンチウムの計数値から(ストロンチウム 90+イットリウム 90) の計数値を差し引くことにより定量する。

8.1 装置・器具・試薬

8.1.1 装置・器具・試薬

(1) 装置

- 1) アスピレーター：実行排気速度 12～15 L/min 程度、到達圧力 6.6×10^3 程度
- 2) 電気炉：450℃～600℃、昇温時間 3 時間、保持時間 3 時間～48 時間を設定可能なもの
- 3) 電気乾燥器：室温～120℃程度まで温度指定が可能なもの
- 4) 低バックグラウンド 2π ガスフロー計数装置
(Low background 2π gas flow counter:以下、「LBC」という。)

(2) 器具

- 1) ホットプレート：80℃～250℃程度に設定可能なこと
- 2) ウォーターバス
- 3) 全量ピペット(またはマイクロピペット):5mL、10mL
- 4) pH 計
- 3) メスシリンダー(または分注器)
- 4) 蒸発皿
- 5) ビーカー:100 mL
- 6) 時計皿:75 mm ϕ
- 7) ろ紙
 - ・ No.5A : 11 cm ϕ
 - ・ No.5C : 24 mm ϕ
- 8) 漏斗:65 ϕ \times 8 \times 150 mm
- 9) 吸引瓶:硬質ガラス製、1 L
- 10) 分離型フィルター：ガラス製、後述図 8.1 参照
- 11) 試料皿:1 インチ ϕ \times 6.2 mm ステンレス製
- 12) 赤外線ランプ
- 13) でんぷん糊
- 14) デシケーター：真空タイプが望ましい。乾燥剤を置くタイプでも良い。
- 15) ろ紙ばさみ:後述図 8.3 参照

(3) 試薬

日本工業標準規格(JIS)の試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。本文中の質量及び容量の数字は、単に調製の割合を例示したもので、調製に当たっては必要に応じて適宜増減する。また、体積 a の試薬と体積 b の水を混合した調製試薬は試薬名 (a+b) と記載する^{*204}。

- 1) ストロンチウム 90 標準溶液
- 2) ストロンチウム 89 標準溶液
- 3) 塩化鉄(Ⅲ)-イットリウム混合担体溶液((1 mg Fe+10 μg Y)/mL)
- 4) イットリウム担体溶液(1 mg Y/mL)
- 5) 塩酸(HCl)^{*205, *206, *207} : 質量分率 35.0%~37.0% (約 12 mol/L)、密度 1.18 g/mL
 - ・ 6 mol/L 塩酸 (塩酸(1+1)) : 水 1 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
 - ・ 2 mol/L 塩酸 (塩酸(1+5)) : 水 5 容に塩酸 1 容を加えて混合する。
- 6) シュウ酸二水和物(H₂C₂O₄·2H₂O) : 質量分率 99.5%以上
- 7) アンモニア水(NH₃) : 質量分率 28.0%~30.0% (約 15 mol/L)、密度 0.90 g/mL
 - ・ 7.5 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+1)) : 水 1 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.15 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+100)) : 水 100 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
 - ・ 0.03 mol/L アンモニア水 (アンモニア水(1+500)) : 水 500 容にアンモニア水 1 容を加えて混合する。
- 8) 炭酸アンモニウム((NH₄)₂CO₃) :
 - ・ 炭酸アンモニウム溶液(飽和) : 炭酸アンモニウム 200 g と水 250mL をガラス瓶に入れ、十分振り混ぜて静置する。未溶解の炭酸アンモニウムが沈降した後の上澄み液を使用する。使用後水を補充して振り混ぜておけば、瓶の底に固体の炭酸アンモニウムが残っている限り飽和溶液として使用できる。
- 9) 塩化アンモニウム (NH₄Cl) : 質量分率 99.5%以上
- 10) エタノール(C₂H₅OH)

^{*204} JIS K 0050:2019「化学分析方法通則」では、「水との混合比で表す事ができる試薬」に記載の純度、モル濃度及び密度の試薬にのみ適用できるとされている。純度や質量分率の違いによる誤使用を避けるため、本項ではモル濃度も併記する。

^{*205} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*206} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*207} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏洩などを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

11) フェノールフタレイン^{*208} : 質量分率 98.0%以上、変色範囲:pH7.8 - pH10.0

- ・フェノールフタレイン溶液: フェノールフタレイン 0.5g を 500 mL ビーカーに取り、エタノール 250mL に溶解し、水を加えて 500mL にする。

12) コロジオン-エタノール溶液(1:20 容積比)

8.2 イットリウム 90 の分離 (ミルキング)

各章の分析操作に従って回収率を求めた炭酸ストロンチウムの沈殿 (イオン交換法、発煙硝酸法) またはストロンチウムを含む溶液 (シュウ酸塩法) から、それぞれ水酸化鉄(Ⅲ)共沈法またはシュウ酸イットリウム沈殿法によりイットリウム 90 を分離する。

炭酸ストロンチウムの沈殿^{*209}は塩酸(1+1)に溶解し、100 mL ビーカーに移し、水を加えて液量を約 50 mL とする。

8.2.1 水酸化鉄(Ⅲ)共沈法

- 1) 試料溶液に塩化鉄(Ⅲ)-イットリウム混合担体溶液((1 mgFe+10 μgY)/mL) 5 mL を正確に加える。
- 2) 塩化アンモニウム 1 g 及びフェノールフタレイン溶液 0.5 mL を加える。加熱して二酸化炭素を追い出し、溶液の色が赤色を呈するまでアンモニア水を少しずつ加え、水酸化鉄(Ⅲ)を沈殿させる。さらに、アンモニア水 1 mL を加え、加熱し、沈殿を熟成する^{*210}。
- 3) ろ紙(No. 5A) を用いてすみやかにろ過し(このときの日時を「ミルキング日時」として記録する)、沈殿を温アンモニア水(1+500)で洗浄する。ろ液と洗液を合わせ塩酸で酸性にして保存する^{*211}。
- 4) 操作 3) でろ過の終わったビーカーを漏斗下におき、沈殿を温塩酸(1+5)に完全に溶解し、ろ紙上に黄色の鉄(Ⅲ)イオンが認められなくなるまで温塩酸(1+5)で洗浄する。さらに温水 40 mL で洗浄する。
- 5) 再び操作(2)～(4)を繰り返し、さらに、操作(2)を行なう。
- 6) 8.3 に従って沈殿をマウントする。

8.2.2 シュウ酸イットリウム沈殿法

- 1) 試料溶液にイットリウム担体溶液(1 mg Y/mL) 10 mL を正確に加え、塩化アンモニウム 10 g を加える。
- 2) 加熱して二酸化炭素を追い出し、アンモニア水を少しずつ加え、pH 約 8 として水酸化イットリウムを沈殿させる^{*210}。さらに、約 10 分間加熱し、沈殿を熟成する。

^{*208} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの): ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*209} ストロンチウム 89 も定量するときには、8.5 に従う。

^{*210} アンモニア水に二酸化炭素が含まれていると、ストロンチウムが炭酸塩として沈殿してしまう為、二酸化炭素がほとんど含まれていない未開封のアンモニア水を使用する。

^{*211} 2 週間以上放置すると、再度ミルキングを行うことができる。

- 3) ろ紙(No. 5A) を用いてすみやかにろ過し (このときの日時を「ミルキング日時」として記録する)、沈殿を温アンモニア水(1+500) で洗浄する。ろ液と洗液を合わせ、塩酸で酸性にして保存する^{*211}。
- 4) 3)でろ過の終わったビーカーを漏斗下におき、沈殿を少量の塩酸(1+1) で完全に溶解し、ろ紙を温水 50 mL で洗浄する。
- 5) 4)の試料溶液に、塩化アンモニウム 1g を加え、再び操作(2) ～(4) を繰り返す。
- 6) 試料溶液をウォーターバス上で加温し、シュウ酸 2 g を加える。アンモニア水(1+1) を加え pH 計を用いて pH1.5 に調整し、シュウ酸イットリウムを沈殿させ、さらに、ウォーターバス上で約 10 分加温した後、室温で約 20 分間放置する。
- 7) 8.3 に従って沈殿を吸引ろ別しマウントする。沈殿は水とエタノールで洗浄する。
- 8) 放射能測定の後、沈殿をろ紙ごと磁製のつぼに入れ 800 °C で約 30 分間強熱し、酸化イットリウム(Y_2O_3) として秤量し^{*212}、イットリウム担体の回収率を求める。

8.3 放射能測定試料のマウント法

本マニュアルにおける測定試料の化学形は、水酸化鉄(III)、シュウ酸イットリウム、炭酸ストロンチウムの 3 種類である。これらの沈殿の分離には、通常、図 8.1 に示すような分離型フィルターを用いる。

- 1) ろ過板の上にもろ紙(No. 5C) をのせ、ろ過筒ではさみ固定した後、沈殿を吸引ろ別する。
- 2) ろ過筒の側壁についた沈殿をアンモニア水(1+100) またはエタノールで洗い落とす。
- 3) 水酸化鉄(III) の場合は、試料皿(ステンレス鋼製など) にもろ紙ごとのり付けし、赤外線ランプで乾燥した後、コロジオン-エタノール溶液(1:20 容積比) を 2、3 滴加え、再び乾燥する (図 8.2 参照)
- 4) シュウ酸イットリウム、炭酸ストロンチウムの場合は、沈殿を 110 °C で乾燥した後、ろ紙ばさみ(プラスチック製) を用い、ろ紙ごと沈殿を固定する (図 8.3 参照)。

^{*212} イットリウムの質量/酸化イットリウムの質量=0.787。

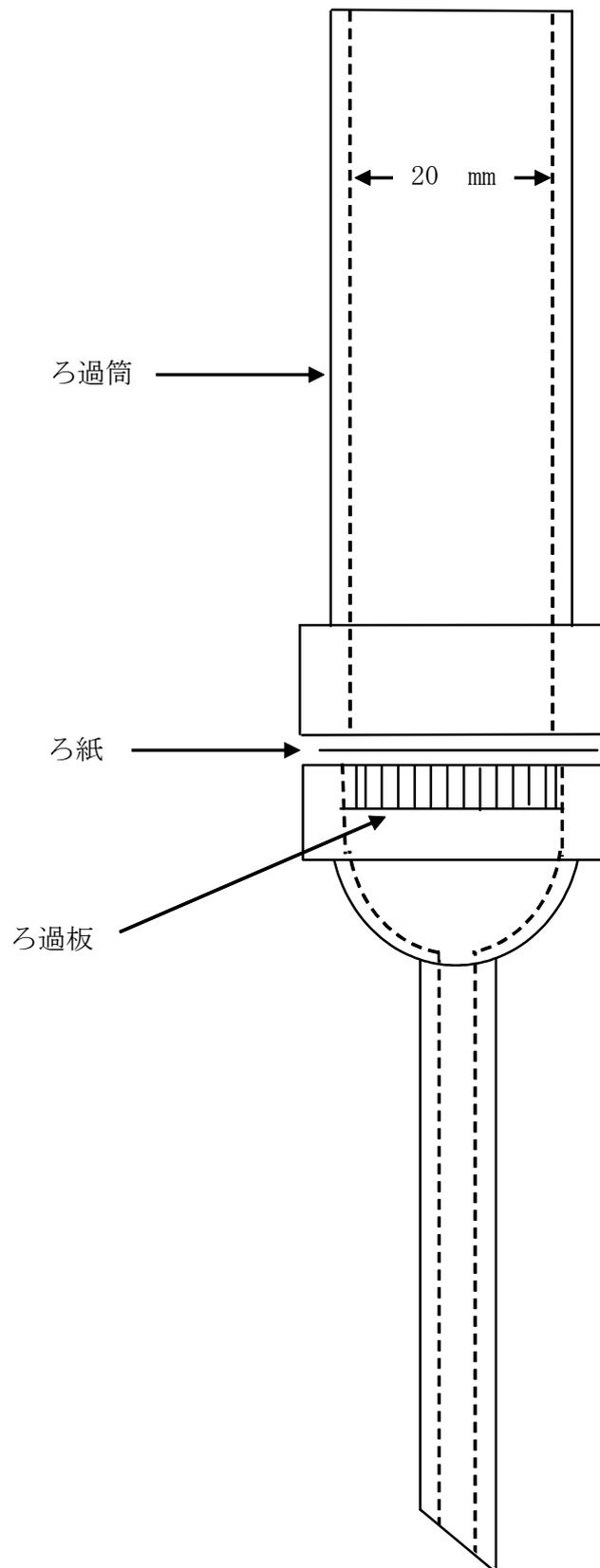


図 8.1 分離型フィルター(例)

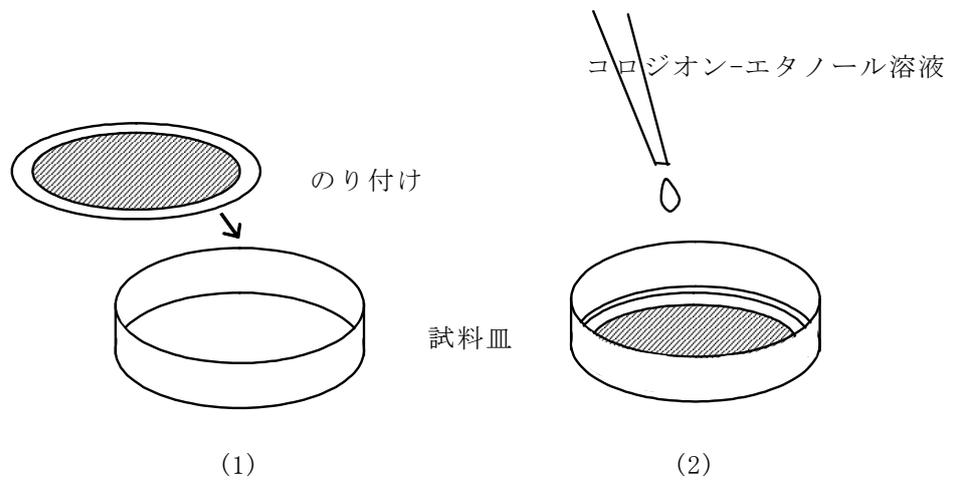


図 8.2 試料皿による方法

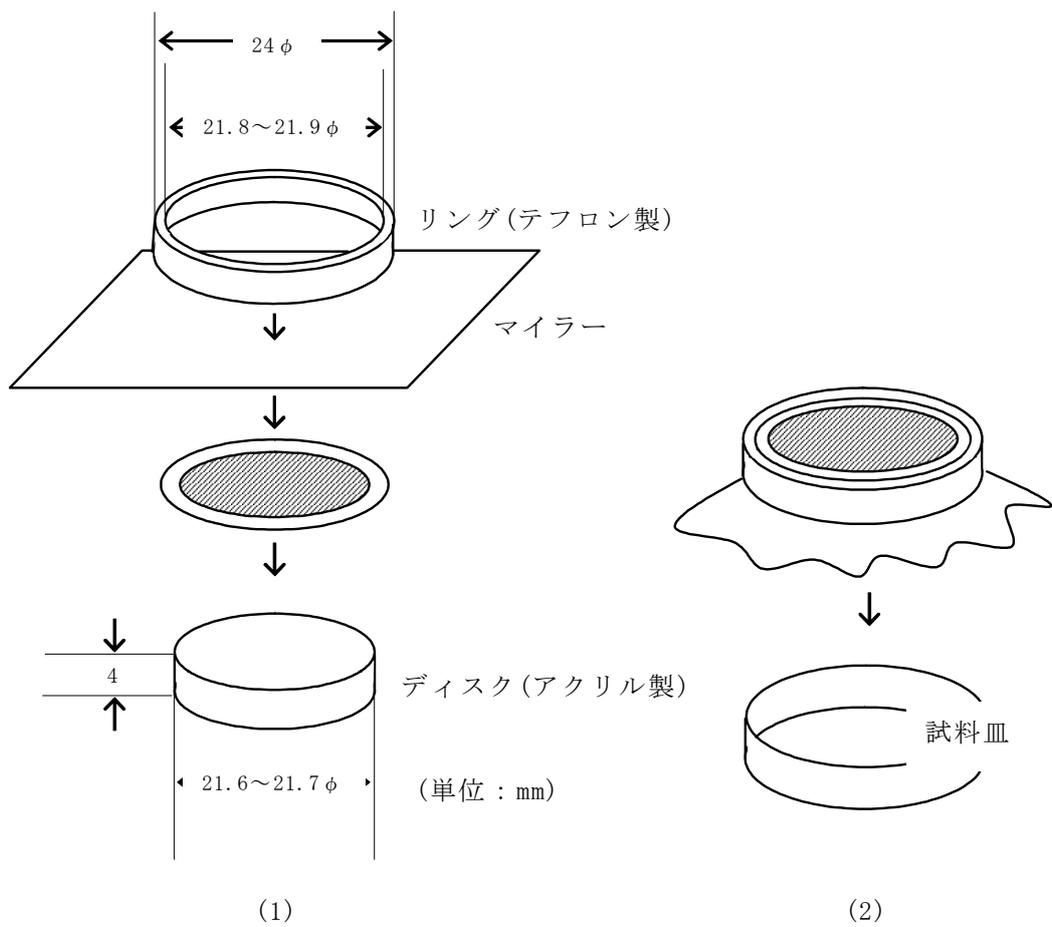


図 8.3 ろ紙ばさみによる方法(例)

8.4 放射能測定の手順

測定には、原則として LBC を用い、以下の順序で測定する。

- 1) 使用装置の形式、名称、測定試料の形などを記録する。
- 2) 適当なチェック用線源(セシウム 137 等の密封線源) を用い、装置の動作が正常か否かを確かめる。
- 3) バックグラウンドを 60 分間測定する。
- 4) 測定試料を 60 分間測定する。
- 5) 一連の測定の後、再びバックグラウンドを 60 分間測定する。

本操作の計数値と 3) の計数値との和をバックグラウンドの計数値(Nb) とする。

- 6) 測定試料の計数率からバックグラウンドの計数率を差し引き、正味の計数率 $n(\text{cpm})$ 及び標準偏差 Δn を次式により求める。

$$n \pm \Delta n = \{(Ns/Ts) - (Nb/Tb)\} \pm \{(Ns/Ts^2) + (Nb/Tb^2)\}^{1/2}$$

Ns : 測定試料の計数値

Ts : 測定試料の測定時間(分)

Nb : バックグラウンドの計数値

Tb : バックグラウンドの測定時間(分)

8.4.1 ストロンチウム 90 の定量法

8.4.1.1 イットリウム 90 の計数効率の決定

ストロンチウム 90 標準溶液の一定量を 100 mL ビーカー数個に取り、8.2.1 水酸化鉄(III)共沈法または 8.2.2 シュウ酸イットリウム沈殿法によりイットリウム 90 を分離し、放射能を測定する。分取したストロンチウム 90 の量(Bq) でイットリウム 90 の計数率(cps) を除して計数効率 E(%) を求める。このときの値は、数個の平均値をとる^{*213}。

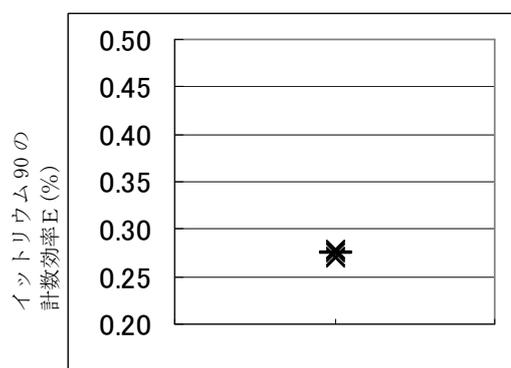


図 8.4 水酸化鉄共沈法(III)におけるイットリウム 90 の計数効率 E(例)

^{*213} シュウ酸イットリウム沈殿法においては、イットリウム担体の量を変えて、数点(例えば 6、8、10 mgY) とする。

8.4.1.2 イットリウム 90 試料の測定

- 1) 8.2.1 水酸化鉄(Ⅲ)共沈法または8.2.2 シュウ酸イットリウム沈殿法で得られる測定試料のイットリウム 90 を、8.4 に従って測定し、その計数率を $n_1 \pm \Delta n_1$ (cpm) とする。
- 2) イットリウム 90 の分離操作を行った日時 (ミルキング日時) から、その試料の測定開始日時までの時間 t_1 (時間) を記録する。
- 3) t_1 から、スカベンジング時におけるイットリウム 90 の計数率 $n_0 \pm \Delta n_0$ (cpm) を次式により計算する^{*214}。

$$n_0 \pm \Delta n_0 = (n_1 \pm \Delta n_1) \times \exp\{0.693 \times (t_1/64.10)\} \times (100/y) \times [1/\{1 - \exp(-0.693 \times (t_2/64.10))\}]$$

y : イットリウム担体の回収率(%)^{*215}

t_1 : ミルキング日時から測定開始日時までの時間(時間)

t_2 : スカベンジング日時からミルキング日時までの時間(時間)

8.4.1.3 試料中のストロンチウム 90 の計算

試料中に含まれるストロンチウム 90、 $A_{90} \pm \Delta A_{90}$ (Bq) を次式により計算する。

$$A_{90} \pm \Delta A_{90} = (n_0 \pm \Delta n_0) \times (100/E) \times (1/60) \times (100/Y)$$

$n_0 \pm \Delta n_0$: ミルキング時におけるイットリウム 90 の計数率(cpm)

E : イットリウム 90 の計数効率(%)

Y : ストロンチウムの回収率(%)

さらに、ストロンチウム単位^{*216}に換算する場合には、 $A_{90} \pm \Delta A_{90}$ を試料中に含まれるカルシウムの質量(g) で除す。

8.4.1.4 試料種別の濃度計算

(1) 降下物試料の場合

- ・ 1km^2 当たりの降下物中のストロンチウム 90 を次式により計算する。

$$a = (A_{90} \pm \Delta A_{90}) \times (10^6/b) \times (1/10^6)$$

a : 1km^2 当たりのストロンチウム 90 (MBq/ km^2)

b : 受水面積(m^2)

$A_{90} \pm \Delta A_{90}$: 試料中に含まれるストロンチウム 90 (Bq)

(2) 大気浮遊じん試料の場合

- ・ 大気 1m^3 当たりの大気浮遊じん中のストロンチウム 90 を次式により計算する。

$$a = (A_{90} \pm \Delta A_{90}) \times (1/b) \times 10^3$$

a : 1m^3 当たりのストロンチウム 90 (mBq/ m^3)

^{*214} 測定試料の放射能がイットリウム 90 の半減期 64.10 時間に従って減衰するかどうかを確かめるため、1日1回の割合で3、4回測定を行う。ストロンチウム 90 の除去が不完全で、半減期 64.10 時間に従わない場合は、ミルキングをやり直す。なお、実際の環境試料においては、計数誤差を考慮して評価する必要がある。

^{*215} 8.4.1.1 水酸化鉄(Ⅲ)共沈法ではイットリウム 90 の回収率を 100 として計算する。

^{*216} ストロンチウム 90 による汚染の程度を表す単位で、試料中のカルシウム 1g と共存するストロンチウム 90 の割合として示される。

b : 吸引量(m³)

A₉₀±ΔA₉₀ : 試料中に含まれるストロンチウム 90 (Bq)

(3) 陸水試料の場合

- ・ 試料水 1L 当たりのストロンチウム 90 を次式により計算する。

$$a = (A_{90} \pm \Delta A_{90}) \times (1/V) \times 10^3$$

a : 1L 当たりのストロンチウム 90 (mBq/L)

V : 供試量(L)

A₉₀±ΔA₉₀ : 試料中に含まれるストロンチウム 90 (Bq)

(4) 海水試料の場合

- ・ 海水 1L 当たりのストロンチウム 90 を次式により計算する。

$$a = (A_{90} \pm \Delta A_{90}) \times (1/V) \times 10^3$$

a : 1L 当たりのストロンチウム 90 (mBq/L)

V : 供試量(L)

A₉₀±ΔA₉₀ : 試料中に含まれるストロンチウム 90 (Bq)

(5) 土壌・海底土試料の場合

- ・ 乾燥細土 1 kg 当たりのストロンチウム 90 を次式により計算する。

$$a = (A_{90} \pm \Delta A_{90}) \times (10^3/M)$$

a : 乾燥細土 1kg 当たりのストロンチウム 90 (Bq/kg)

M : 供試量(g)

A₉₀±ΔA₉₀ : 試料中に含まれるストロンチウム 90 (Bq)

- ・ 1 km² 当たりの土壌中のストロンチウム 90^{*217}を次式により計算する。

$$a' = a \times (D/100) \times Mf \times (10^{10}/S) \times (1/10^6)$$

a' : 1km² 当たりのストロンチウム 90 (MBq/km²)

a : 乾燥細土 1kg 当たりのストロンチウム 90 (Bq/kg)

D : 乾燥率 (%) ^{*218}

Mf : 採取土壌全質量(kg)

S : 採取面積(cm²)

(6) 灰試料の場合

- ・ 生質量 1 kg 当たりのストロンチウム 90 を次式により計算する^{*219}。

$$a = (A_{90} \pm \Delta A_{90}) \times \{(K \times 10) / M\}$$

a : 生 1kg 当たりのストロンチウム 90 (Bq/kg 生)

^{*217} 採取した深さの土壌 1 km² 当たりのストロンチウム 90 またはストロンチウム 89 を求め、土壌 1 km² 当たりの蓄積量とする。海底土などには適用しない。

^{*218} 採取土壌を 105~110℃で乾燥して求めた乾燥質量から得る。D=(乾燥質量(g)/採取土壌質量(g))×100

K : 灰分(%)

M : 供試量(g)

$A_{90} \pm \Delta A_{90}$: 試料中に含まれるストロンチウム 90 (Bq)

・牛乳 1L 当たりのストロンチウム 90 を次式により計算する。

$$a = (A_{90} \pm \Delta A_{90}) \times (K/M)$$

a : 1L 当たりのストロンチウム 90 (Bq/L)

K : 灰分(g/L)

M : 供試量(g)

$A_{90} \pm \Delta A_{90}$: 試料中に含まれるストロンチウム 90 (Bq)

・日常食 1 人 1 日当たりのストロンチウム 90 の摂取量を次式により計算する。

$$a = (A_{90} \pm \Delta A_{90}) \times (K/M)$$

a : 1 人 1 日当たりのストロンチウム 90 の摂取量(Bq/人・日)

K : 日常食 1 人 1 日当たりの灰の量(g/人・日)

M : 供試量(g)

$A_{90} \pm \Delta A_{90}$: 試料中に含まれるストロンチウム 90 (Bq)

・ストロンチウム単位を次式により計算する。

$$SU = (A_{90} \pm \Delta A_{90}) \times \{100 / (M \times C)\}$$

SU : ストロンチウム単位

M : 供試量(g)

C : 灰中のカルシウム量(灰中%)

$A_{90} \pm \Delta A_{90}$: 試料中に含まれるストロンチウム 90 (Bq)

8.4.2 ストロンチウム 89 の定量法

8.4.2.1 (ストロンチウム 90+イットリウム 90) の計数効率の決定

- 1) 100ml ビーカー8 個にストロンチウム 90 標準溶液の一定量を取り、ストロンチウム担体溶液(5 mgSr/mL) をそれぞれ正確に 3、5、7、9、11、13、16、20 mL ずつ加える。
- 2) 水を加えて液量を約 50 mL とした後、アンモニア水(1+1) を加え pH 約 9 とする。炭酸アンモニウム溶液(飽和) 5 mL を加え、炭酸ストロンチウムを沈殿させる。さらに、ホットプレート上で約 5 分間加熱し、沈殿を熟成した後、室温で放冷する。
- 3) 実際の試料に用いるものと同径の分離型フィルター (図 8.1 参照) と既知質量のろ紙 (No. 5C) を用いて、沈殿を吸引ろ別する。沈殿をアンモニア水(1+100) 及びエタノール

で洗浄する。ろ紙上の沈殿を 110 °C で 1 時間乾燥し、デシケーター中で放冷した後沈殿の質量をはかり、ストロンチウム担体の回収率を求める^{*220}。

- 4) ろ紙ごと沈殿をろ紙ばさみ (図 8.3 参照) で固定し、2 週間以上放置した後、8.4 に従って放射能を測定する。
- 5) 1) で分取したストロンチウム 90 の量 (Bq)^{*221}、操作 (3) で求めたストロンチウム担体の回収率及び 4) で得られた (ストロンチウム 90 + イットリウム 90) の計数率 (cpm) から、(ストロンチウム 90 + イットリウム 90) の計数効率 E_1 (%) を求め、炭酸ストロンチウムの質量との関係を示す計数効率曲線を作成する (図 8.5 参照)。

8.4.2.2 ストロンチウム 89 の計数効率の決定

ストロンチウム 89 標準溶液を用い、8.4.2.1 と同様な操作を行う。ただし、沈殿の放射能は直ちに測定してよく、2 週間放置する必要はない。

炭酸ストロンチウムの質量とストロンチウム 89 の計数効率 E_2 (%) との関係を示す計数効率曲線を作成する (図 8.6 参照)。

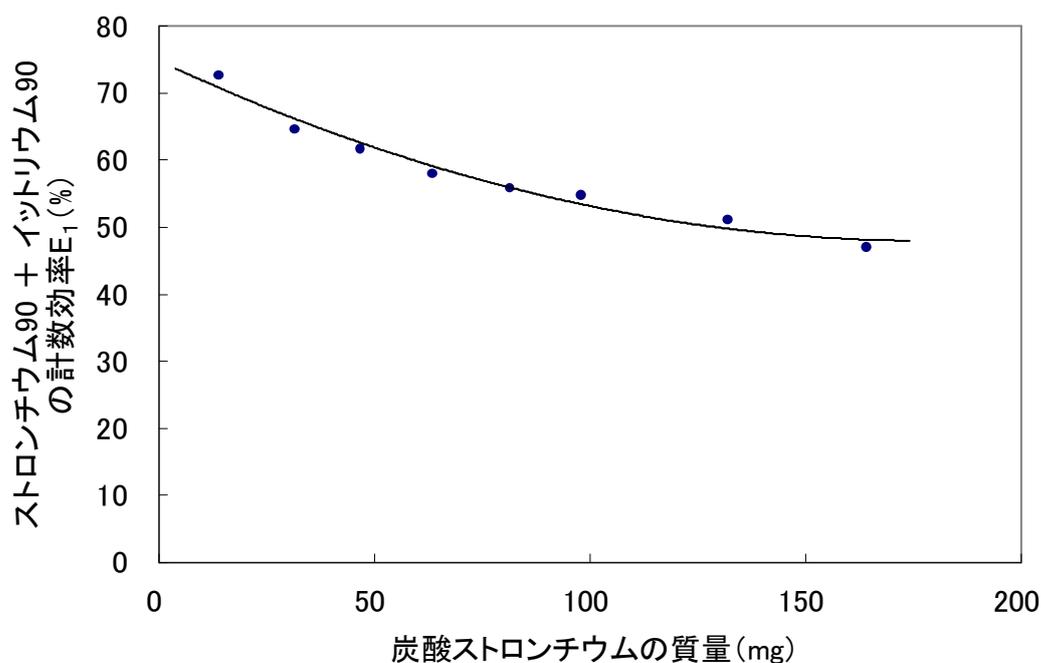


図 8.5 炭酸ストロンチウムの質量と (ストロンチウム 90 + イットリウム 90) の計数効率 E_1 との関係 (例)

^{*220} ストロンチウムの質量 / 炭酸ストロンチウムの質量 = 0.594。

^{*221} イットリウム 90 は含まないことに注意する。

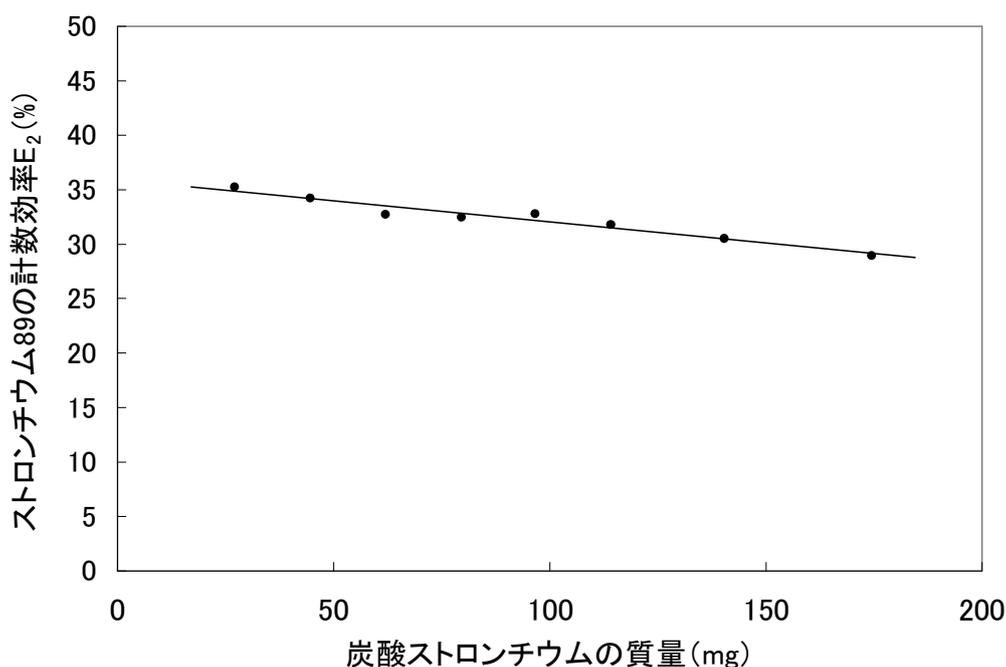


図 8.6 炭酸ストロンチウムの質量とストロンチウム 89 の計数効率 E_2 との関係(例)

8.2.4.3 試料中のストロンチウム 89 の計算^{*222}

- 1) 2 週間以上放置した炭酸ストロンチウムの測定試料を、8.4 に従って測定し、その計数率を $N_T \pm \Delta N_T$ (cpm) とする (ストロンチウム 90+イットリウム 90+ストロンチウム 89)。
- 2) 8.2.1 に従って、測定試料である炭酸ストロンチウム中のストロンチウム 90、 $A_{90} \pm \Delta A_{90}$ (Bq) を定量する。
- 3) $N_T \pm \Delta N_T$ における (ストロンチウム 90+イットリウム 90) の寄与 $N_{90} \pm \Delta N_{90}$ (cpm) を次式により計算する。

$$N_{90} \pm \Delta N_{90} = (A_{90} \pm \Delta A_{90}) \times 60 \times (E_1/100) \times (Y/100)$$

E_1 : (ストロンチウム 90+イットリウム 90) の計数効率 (%)

Y : ストロンチウムの回収率 (%)

- 4) $N_T \pm \Delta N_T$ におけるストロンチウム 89 の寄与 $N_{89} \pm \Delta N_{89}$ (cpm) を次式により計算する。

$$\begin{aligned} N_{89} \pm \Delta N_{89} &= (N_T \pm \Delta N_T) - (N_{90} \pm \Delta N_{90}) \\ &= (N_T - N_{90}) \pm (\Delta N_T^2 + N_{90}^2)^{1/2} \end{aligned}$$

- 5) 試料中に含まれるストロンチウム 89、 $A_{89} \pm \Delta A_{89}$ (Bq) を次式により計算する。

$$A_{89} \pm \Delta A_{89} = (N_{89} \pm \Delta N_{89}) \times (100/E_2) \times (1/60) \times (100/Y)$$

^{*222} ストロンチウム 89 の分析目標レベルは、放射能の計算過程においてストロンチウム 90 の放射能を差し引くことから、試料中のストロンチウム 90 の量によって左右される。ストロンチウム 90 の放射能濃度を分析目標レベルと仮定すると、ストロンチウム 89 の分析目標レベルはストロンチウム 90 のおよそ 3 倍である。

E_2 : ストロンチウム 89 の計数効率 (%)

Y : ストロンチウムの回収率 (%)

8.4.2.4 試料種別の濃度計算

(1) 降下物試料の場合

- 1km² 当たりの降下物中のストロンチウム 89 を次式により計算する。

$$a = (A_{89} \pm \Delta A_{89}) \times (10^6/b) \times (1/10^6)$$

a : 1km² 当たりのストロンチウム 89 (MBq/km²)

b : 受水面積 (m²)

$A_{89} \pm \Delta A_{89}$: 試料中に含まれるストロンチウム 89 (Bq)

(2) 大気浮遊じん試料の場合

- 大気 1m³ 当たりの大気浮遊じん中のストロンチウム 89 を次式により計算する。

$$a = (A_{89} \pm \Delta A_{89}) \times (1/b) \times 10^3$$

a : 1m³ 当たりのストロンチウム 89 (mBq/m³)

b : 吸引量 (m³)

$A_{89} \pm \Delta A_{89}$: 試料中に含まれるストロンチウム 89 (Bq)

(3) 陸水試料の場合

- 試料水 1L 当たりのストロンチウム 89 を次式により計算する。

$$a = (A_{89} \pm \Delta A_{89}) \times (1/V) \times 10^3$$

a : 1L 当たりのストロンチウム 89 (mBq/L)

V : 供試量 (L)

$A_{89} \pm \Delta A_{89}$: 試料中に含まれるストロンチウム 89 (Bq)

(4) 海水試料の場合

- 海水 1L 当たりのストロンチウム 89 を次式により計算する。

$$a = (A_{89} \pm \Delta A_{89}) \times (1/V) \times 10^3$$

a : 1L 当たりのストロンチウム 89 (mBq/L)

V : 供試量 (L)

$A_{89} \pm \Delta A_{89}$: 試料中に含まれるストロンチウム 89 (Bq)

(5) 土壌・海底土試料の場合

- 乾燥細土 1 kg 当たりのストロンチウム 89 を次式により計算する。

$$a = (A_{89} \pm \Delta A_{89}) \times (10^3/M)$$

a : 1kg 当たりのストロンチウム 89 (Bq/kg)

M : 供試量 (g)

$A_{89} \pm \Delta A_{89}$: 試料中に含まれるストロンチウム 89 (Bq)

- 1 km² 当たりの土壌中のストロンチウム 89^{*18} を次式により計算する。

$$a' = a \times (D/100) \times M_f \times (10^{10}/S) \times (1/10^6)$$

a' : 1km² 当たりのストロンチウム 89 (MBq/km²)

a : 乾燥細土 1 kg 当たりのストロンチウム 89 (Bq/kg)

D : 乾燥率 (%) *19

M_f : 採取土壌全質量 (kg)

S : 採取面積 (cm²)

(6) 灰試料の場合

- ・生質量 1kg 当たりのストロンチウム 89 を次式により計算する。

$$a = (A_{89} \pm \Delta A_{89}) \times \{(K \times 10) / M\}$$

a : 1kg 当たりのストロンチウム 89 (Bq/kg)

K : 灰分 (%)

M : 供試量 (g)

$A_{89} \pm \Delta A_{89}$: 試料中に含まれるストロンチウム 89 (Bq)

- ・牛乳 1L 当たりのストロンチウム 89 を次式により計算する。

$$a = (A_{89} \pm \Delta A_{89}) \times (K/M)$$

a : 1L 当たりのストロンチウム 89 (Bq/L)

K : 1L 当たりの灰の量 (g/L)

M : 供試量 (g)

$A_{89} \pm \Delta A_{89}$: 試料中に含まれるストロンチウム 89 (Bq)

- ・日常食 1 人 1 日当たりのストロンチウム 89 の摂取量を次式により計算する。

$$a = (A_{89} \pm \Delta A_{89}) \times (K/M)$$

a : 1 人 1 日当たりのストロンチウム 89 の摂取量 (Bq/人・日)

K : 日常食 1 人 1 日当たりの灰の量 (g/人・日)

M : 供試量 (g)

$A_{89} \pm \Delta A_{89}$: 試料中に含まれるストロンチウム 89 (Bq)

8.5 不確かさ

測定結果がどの程度信頼のおける値であるのかを示す一つの指標として、測定に対する不確かさ (Uncertainty of Measurement) が用いられている。その定義は次のとおりである。測定の不確かさとは『測定結果に付随した、合理的に測定対象量に結び付けられ得る値のばらつきを特徴付けるパラメータ』*223である。注意すべき点は測定の不確かさは測定結果それぞれのばらつきではなく、一連の測定の持つ潜在的な変動を示す値であるということである。

従来の放射性ストロンチウム分析では、放射能測定における計数の統計による不確かさ (計数誤差) のみを求めて、報告することが一般的であった。低レベルの環境試料のストロンチウム分析においては、計数の不確かさが支配的ではあるものの、前処理や測定機器の校正等を含めた一連のストロンチウム分析においても不確かさの要因は存在しており、各工程にお

*223 JIS Z 8404-1 : 測定の不確かさ-第 1 部, JIS Z 8404-1:2018 (2018)

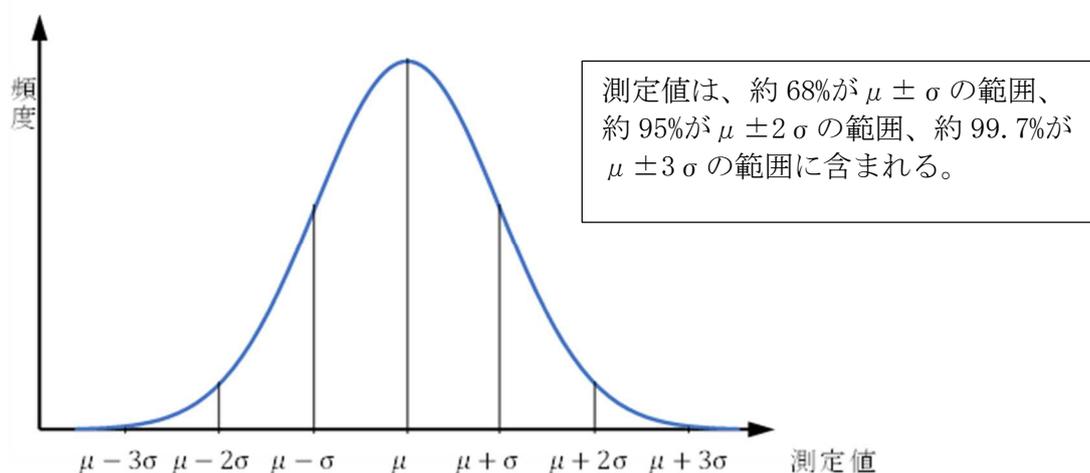
ける不確かさを評価することが求められている。不確かさを評価することで、技能試験や試験所間比較において、各分析機関のストロンチウム分析結果の一致/不一致を判定することができ、さらに、最も不確かさの大きい工程を抽出し、不確かさを小さくする取り組みを行うことで、分析結果の品質の改善につなげることも可能となる。

ストロンチウム分析における不確かさの評価方法については解説Cを参照のこと。

8.6 検出下限値

ストロンチウム分析における検出下限値は、分析供試量、回収率、測定時間、バックグラウンド計数率等に依存して変化するものであり、分析・測定の目的に応じて、目指すべき検出下限値を設定すべきものである。検出された、されない、の判定は、正味計数率の統計による不確かさの3倍を越えているか否か、で行われるのが一般的である。検出下限値を計算することで、その測定がどのレベルまで検出可能かの指標となる。環境放射能は微弱で検出されないことが多いため、分析試料を測定する際には検出下限値を得ておくのが望ましい。ここで注意すべきは、検出下限値以上の放射能より多い放射能があればほとんどの場合検出されるが、それ以下であっても必ず不検出になるわけではなく、検出される可能性があることである。

検出下限値の算出には、Kaiserの方法や、国際規格であるISO11929による評価方法などがある。それぞれの検出下限値の概念において、測定値の分布を考慮しておく必要がある。ある測定対象を十分な回数だけ測定を繰り返すと、測定値は図8.7のように平均を頂点とした正規分布あるいはガウス分布といわれる数学モデルで表現される。



μ : 測定値の平均

σ : 測定値の分布の標準偏差

図8.7 測定値の分布

検出下限値の評価方法は複数あるが、どれを選択するかは測定を実施した調査の要求仕様等に則って選択する。なお、検出下限値を報告する際には、採用した評価方法及び危険率を明記しておく必要がある。

検出下限値の算出は Cooper の方法^{*224}、Kaiser の方法^{*225, *226}、Currie の方法^{*227} 及び ISO11929^{*228} による評価方法などがあり、本測定法では、Kaiser の方法及び ISO11929 による評価方法について記載し、具体的な算出例は解説 D に記載した。

^{*224} J.A COOPER: Factors determining the ultimate detection sensitivity of Ge (Li) gamma-ray spectrometers. *Nuclear Instruments and Methods*, **82**: 273-277 (1970)

^{*225} H.Kaiser : Zum Problem der Nachweisgrenze. 209, *Analytische Chemie*, 1-18 (1965)

^{*226} IUPAC Analytical Chemistry Division Commission on Spectrochemical and Other Optical Procedures for Analysis : Nomenclature, Symbols, Units and their Usage in Spectrochemical Analysis - III. Analytical Flame Spectroscopy and Associated Non-Flame Procedures, *Pure & Appl. Chem.*, **45**, 105-123 (1976)

^{*227} L..A. Currie : Limits for qualitative detection and quantitative determination Application to Radiochemistry., *Analytical Chemistry*, **40**, 586-593 (1968)

^{*228} ISO 11929-4:2022, Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the coverage interval) for measurements of ionizing radiation - Fundamentals and application - Part 4: Guidelines to applications. ISO 11929-4:2022 (2022)

第9章 品質保証

本測定法に記載の手順に沿った分析、測定を実施することと併せて、国家標準等とのトレーサビリティの確保や機器の健全性を担保する日常点検を実施することも極めて重要である。これらの行為を継続的に実施することにより、第三者に対して分析結果の質が保証されていることを証明することができる。分析結果の質の保証を担保する上で、ISO/IEC 17025 の考え方に沿って実施することが望ましく、分析・測定者自身が実施する内部精度管理と外部機関が実施する技能試験等に参加する外部精度管理に大別される。

9.1 内部精度管理

9.1.1 トレーサビリティの確保

ストロンチウム分析において、トレーサビリティを確保すべき項目として、放射能 (Bq) と質量 (kg) があげられる。前者は、標準線源を用いて校正する LBC について、後者は測定試料調製時に使用する電子天秤について、トレーサビリティを確保しておく必要がある。使用者が効率線源を調製する場合には、国家標準にトレーサブルな標準溶液線源を、計量法に基づく校正事業者登録制度による校正事業者が発行した校正証明書付きで入手することができる。また、電子天秤については、製造者による校正サービスを利用することができるので、校正証明書の発行を含めた保守点検を実施すればよい。機器の校正は適切な頻度で実施すべきであり、校正の有効期限を設けて管理する必要がある。有効期限内において、分析結果に影響を及ぼす変化が機器に生じていないことを、9.1.2 に示す日常点検で確認する。

トレーサビリティは、分析結果に付随する記録類等に対しても、同様に確保しておく必要がある。具体的には、試料採取日や採取場所を記録した採取記録票、分析試料を識別するユニーク番号 (分析番号等)、分析及び測定作業で発生する各種記録類や帳票等が切れ目なく紐づけされた状態で管理されていることが重要である。

9.1.2 日常点検

ストロンチウム分析及び β 線測定で使用する機器についての点検項目及び点検方法を以下に記載する。機器が健全であり、使用可能と判断するためには、各点検項目における許容基準を設けておく必要がある。実験的に得た初期データで暫定基準を設け、データが蓄積されたのち、統計的な処理により許容基準を再設定^{*229}することが望ましい。なお、分析結果に影響を及ぼす変化が機器に生じていないことが確認できればよいので、異なる方法で確認してもよい。なお、日常点検を実施した日付、担当者、点検結果等は記録として残しておく。

日常点検の結果、許容基準を満たさない場合は機器の使用を一時停止し、その原因を調査し、解消する必要がある。使用者による再測定や機器の再設定などで原因が解消されない場合は、製造者による点検や修理を行う。

^{*229} 平均値及び標準偏差を求めて、平均値を中心とした $\pm k\sigma$ (k として、2もしくは3) の範囲を許容基準とするのが簡便である。また、機器の保守点検や乳化シンチレータのロットが変わった際には、許容基準を見直すべきか検討する。

(1) LBC

定期的に LBC を点検し、次回定期点検までの間に分析結果に影響を及ぼす変化が機器に生じていないことを日常点検で確認する。なお、頻度としては、測定の都度、実施することが望ましい。

- ・ 計数効率

一定量の放射能が含まれている標準線源を同一の条件で測定し、得られた計数値（もしくは計数率）が許容基準内にあることをもって、結果に影響を及ぼすほどの計数効率の変化がないと判断することができる。なお、計数効率の変化を確認する際には標準線源に含まれる放射性核種の減衰を考慮に入れておく必要がある。

- ・ 設置環境

適切な空調管理ができる場所に LBC を設置し、使用時の温湿度が適切な状態で維持されていることを確認する。設置環境の室温は 23 °C～25 °C 程度、変動範囲として ±2 °C 以内、相対湿度は 30 %～80 % の範囲内に保たれていることが望ましい。

(2) 電子天秤

定期的に電子天秤を点検し、次回定期点検までの間に分析結果に影響を及ぼす変化が機器に生じていないことを日常点検で確認する。なお、頻度としては、使用の都度行う使用前点検及び月ごとなどに行う定期点検を実施することが望ましい。

- ・ 使用前点検

天秤使用前に実施する点検である。内蔵分銅がある天秤は、事前に内部校正を実施しておくことよい。実際に秤量する測定試料の質量に近い（もしくは使用範囲の下限）分銅^{*230}を用いて、電子天秤の使用前点検を実施し、秤量結果が許容基準内^{*231}であることを確認する。電子天秤の使用後にも同じ点検を実施するとさらによい。

- ・ 定期点検

使用する電子天秤の最大秤量値に近い質量の分銅を用いて、電子天秤の感度を確認する。内蔵分銅がある天秤は、事前に内部校正を実施しておくことよい。使用する分銅のグレード、許容基準については、使用前点検に準じてよい。一定の間隔で実施する点検であり、1 か月程度の頻度で実施することが望ましい。

9.2 外部精度管理

9.2.1 試験所間比較

^{*230} 校正証明書付きの分銅 (OIML (JIS) 規格 F2 以上) が望ましい。

^{*231} 許容基準は、秤量の不確かさ、最小計量値、安全係数から求める必要はあるが、初期値として、0.5%を管理幅として設定してもよい (例 10 g の分銅の場合、許容基準は 9.95～10.05g となる)。

同一の試料を用いて他の試験所（ISO/IEC17025 認定試験所が望ましい）との間で相互比較分析を実施し、両者の分析結果に有意な差が見られないことを確認することで、測定、解析のプロセスの妥当性を確認することができる。

9.2.2 技能試験

外部機関（ISO/IEC17043 認定を取得している機関が望ましい）が提供する技能試験に参加し、試験品の分析結果を添加値（付与値）と比較することにより、試験所としての技能を客観的に示すことができる。ISO/IEC17043 に基づいた技能試験の場合には、参加試験所のパフォーマンス評価方法として、 z スコアや E_n スコア等がある。

解

說

解説 A イオン交換法の検討

—カルシウムが 5g まで含まれる試料に適用できる方法—

放射性ストロンチウム分析法（昭和 58 年 3 訂）に示されているイオン交換法は、分析試料中の Ca が 1 g 以下である試料に適用できる。しかし、分析対象試料中の Ca は表 A. 1 に示すように 1 g を超し、5g 以下である場合が多い。そこで、多くの試料に適用できるように Ca が 5 g まで可能なイオン交換樹脂のカラムサイズについて検討した。なお、Ca が 5 g を超える試料については、使用するカラムの本数を増やすことにより対応することとした。

表 A. 1 環境放射能水準調査対象試料中の Ca 量等

試料名	供試量	Ca (g/分析試料)	Sr (mg/分析試料)
魚類 (全体)	1 kg 生	2~19	7~100
海水	40 L	17	140~330
粉乳	1 kg 生	4~13	2~5
海底土	100 g 乾土	(試料によっては 5g 以上)	3~400
魚類 (筋肉)	1 kg 生	0.05~4	0.1~17
貝類	1 kg 生	0.4~2.3	2~30
ほうれん草	1 kg 生	0.2~1.7	0.4~5
海藻類	1 kg 生	0.6~1.6	40~130
牛乳	1 L	0.9~1.3	<0.1
日常食	1 人日	0.2~1.1	0.6~7
陸水	100 L	(約 1)	1~50
土壌	100 g 乾土	(0~1)	0.1~40
茶	200 g 乾物	0.1~0.9	0.3~3
大根	1 kg 生	0.1~0.4	0.3~2
精米	1 kg 生	0.02~0.06	<0.1
降下物	一ヶ月分	—	—

試料名は Ca 含量の多い順である。年間調査試料数約 1500 のうち、Ca が 5 g 以下の試料は約 97%である。

1. カラム操作の条件設定

Ca 量を 0.5, 3, 4, 5g と変化させ、Sr50 mg, Ba50 mg, Bi50 mg, Pb50 mg を含む塩酸 (1+23) 酸性の溶液 500 mL を調製し、下記の実験条件における溶離曲線を得た。なお、Ba, Bi, Pb の添加は、分析試料に存在する ^{226}Ra , ^{210}Bi , ^{210}Pb の分析値への影響を調べるためであり、それら元素の除染係数を求めた。

(1) 実験条件

1) イオン交換樹脂 : 強酸性陽イオン交換樹脂 Dowex 50W-X8, 100-200 メッシュ, H 型

2) カラムサイズ及び流速 : 3cmφ × 26 cm, 約 5 mL/分

3) 溶離液 : 溶離液 A[酢酸アンモニウム (15.4W/V%) -メタノール(容積比 1:1)] 1000 mL, 溶離液 B[酢酸アンモニウム (15.4W/V%)] 500ml, 塩酸(1+2) 1750 mL

(2) 実験結果と考察

一例として、Ca が 4 g のときの溶離曲線を図 A. 1 に示す。また、Sr の溶離液 B の流出液中の Sr 回収率、除染係数等を表 A. 2 に示す。

Ca 量がいずれの場合にも Sr 回収率は 90%以上であり、また不純物としての Ca 量は最大 0.4 mg であった。この Ca 量は炭酸塩として 1 mg に相当し、Sr 回収率に約 1%の正の誤差を与えるが、ここでは放射能の計数誤差等を考慮して問題ないと考える。

Ba, Pb の除染係数は 8×10^3 以上であった。Bi の除染係数が一桁程度低いが、後の水酸化鉄(Ⅲ)共沈工程で除去され、全工程における除染係数は 10^3 以上の値が得られる。各元素の除染係数は、分析試料に含まれる ^{226}Ra , ^{210}Bi , ^{210}Pb 量を考慮するといずれも十分な値である。

表 A. 2 溶離液 B の流出液中における Sr 回収率、Ca 量及び Ba, Bi, Pb の除染係数

検討用試料溶液 — 試料中 Ca 量 —	Sr 回収率 (%)	Ca 量 (mg)	除染係数		
			Ba	Bi	Pb
0.5 g	91	0.06	4×10^5 以上	2×10^2	8×10^3 以上
3 g	97	0.2	5×10^4	2×10^3	8×10^3 以上
4 g	95	0.4	2×10^4	2×10^3	8×10^3 以上
5 g	90	0.2	2×10^4	5×10^3	8×10^3 以上

1) 溶離液 A の液量

実験では溶離液 A を 1000 mL としたが、本マニュアルでは Ca の除去をより確実にするために 1100 mL とした。

2) 溶離液 B の液量

塩酸(1+2)の最初のフラクションに約 1.0 mg の Sr が存在した。そこで、実験では溶離液 B を 500 mL としたが、本マニュアルでは回収率を高め、かつ ^{226}Ra の影響を受けないように 600 mL とした。

参考：Amberlite CG120 による実験

強酸性陽イオン交換樹脂 Amberlite CG120 について、上記と同じ条件で各元素が分離できるか否かを確認した。

(1) 実験結果と考察

一例として、Ca 含有量が 4 g のときの溶離曲線を図 A. 2 に示す。

図 A. 1 (Dowex 50W-X8 を用いた実験) と図 A. 2 (Amberlite CG120 を用いた実験) を比較すると、図 A. 2 では溶離液 B の流出液中に Ba が混入するなど、元素の溶離状況が異なる。

る。従って、Dowex 50W-X8 と異なる強酸性陽イオン交換樹脂（Amberlite CG120 等）を用いる場合には、分析に先立って溶離曲線を求め、分析条件を決定する必要がある。

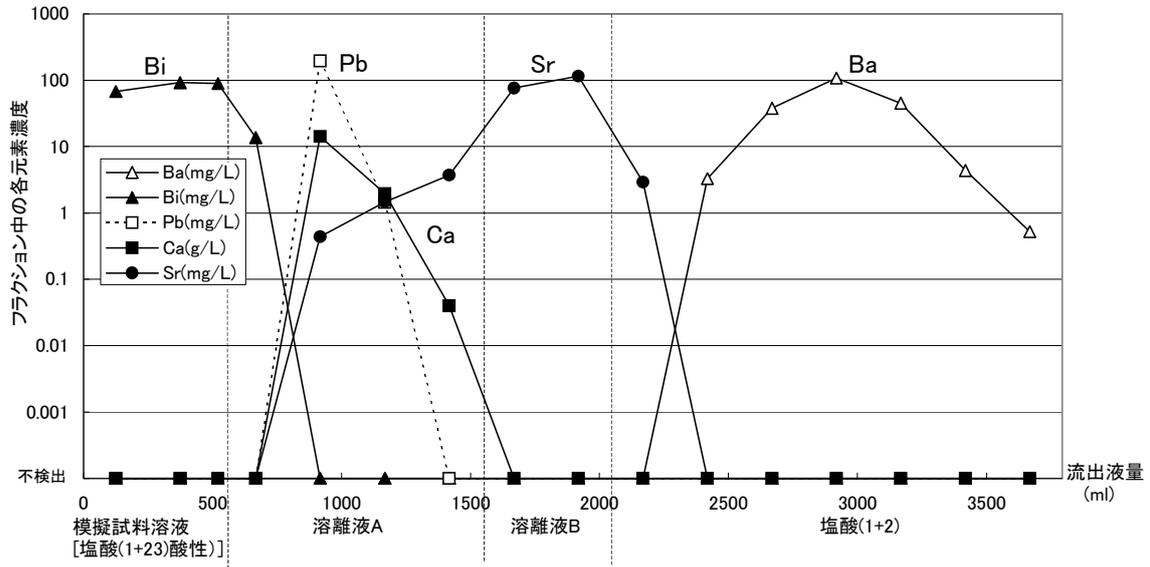


図 A.1 Dowex 50W-X8 における溶離曲線 (Ca 含有量 4g)

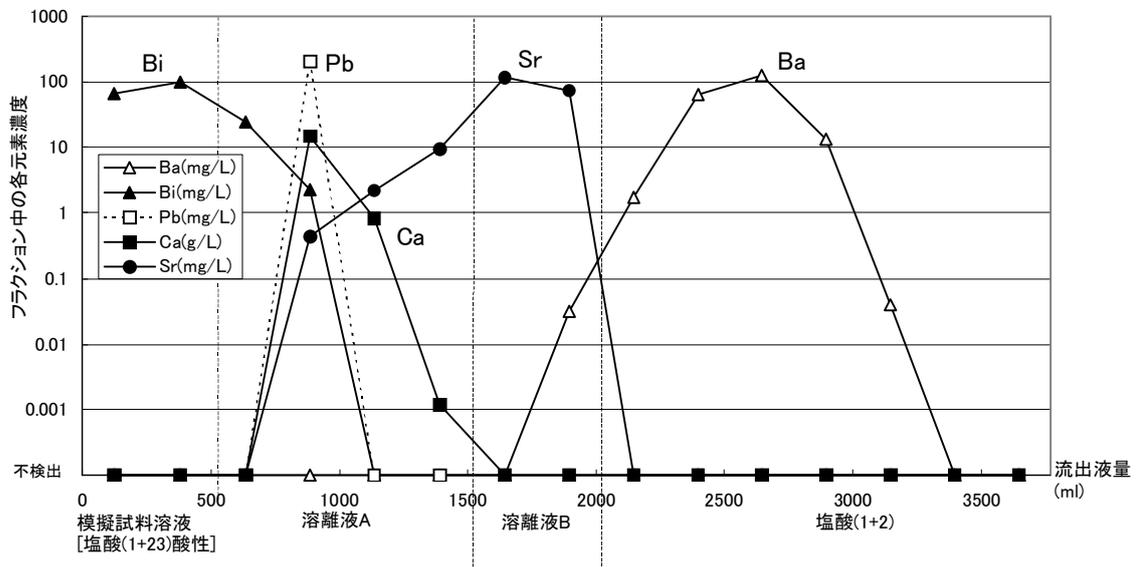


図 A.2 Amberlite CG120 における溶離曲線 (Ca 含有量 4g)

解説 B 海水試料の予備濃縮

多量の海水をイオン交換法により分析する場合、海水に含まれる Mg(約 1.3 g/L)、Ca(約 420 mg/L) と Sr(約 8 mg/L) とを分離するためには長い大きなカラムが必要であり、行うことは現実的に困難である。

そこで、海水 40 L を分析する方法として、1 段目のカラムで大部分の Mg を除き、続く 2 段目のカラムには他の試料に適用した 3cmφ×26 cm のカラムを用いることとした。

ここでは、1 段目のカラムについての溶離曲線等を紹介する。

1. 予備実験(塩酸濃度との関係)

カラムに流す海水試料の最適な酸濃度を求めるため、海水試料の塩酸濃度を変化させ、溶離曲線を得た。

(1) 実験条件

- 1)イオン交換樹脂 : 強酸性陽イオン交換樹脂 Dowex 50W-X8, 100-200 メッシュ, H 型
- 2)カラムサイズ及び流速 : 3 cmφ×26 cm, 約 3 mL/分
- 3)海水試料の量 : 5L
- 4)海水試料の塩酸濃度 : 塩酸(1+23), (1+120), (1+600), 中性
- 5)溶離液 : 塩酸(1+2) 1000 mL

(2) 実験結果と考察

表 B.1 塩酸(1+2) フラクション中の Sr 回収率等

塩酸濃度	Sr 回収率 (%)	Ca 残存率 (%)	Mg 残存率 (%)
塩酸(1+23)酸性	57	36	15
塩酸(1+120)酸性	89	56	21
塩酸(1+600)酸性	98	60	23
中性	97	61	23

中性あるいは塩酸(1+600)酸性での Sr 回収率は 97%以上であった。海水試料には通常採取時に海水 1 L につき塩酸(1+1) あるいは硝酸(1+1) を 2 mL 添加する(放射能測定法シリーズ 16「環境試料採取法」)ため、およそ(1+1000)酸性の溶液となり、カラムにそのまま通すことが可能である。

2. 1 段目のカラムの溶離曲線

先の実験結果を受け、海水試料 40L を塩酸(1+600)酸性溶液とし、実験を行った。

(1) 実験条件

- 1)イオン交換樹脂 : 強酸性陽イオン交換樹脂 Dowex 50W-X8, 100-200 メッシュ, H 型
- 2)カラムサイズ及び流速 : 9 cmφ×26 cm, 約 30 mL/分
- 3)海水試料 : 塩酸(1+600)酸性, 40 L
- 4)溶離液 : 溶離液 A[酢酸アンモニウム(15.4W/V%) -メタノール(容積比 1:1)] 2.50 L, 塩酸(1+2) 6.00 L

(2) 実験結果と考察

Sr, Ca, Mg の溶離曲線を図 C.1 に示す。塩酸(1+2) 溶離液中の Sr 回収率は 97%、Ca、Mg 残存率(残存量) はそれぞれ 30%(約 5 g) 、0.3%(約 0.2 g) であった。

なお、この後、解説 A に示す改訂したイオン交換法によるストロンチウムの分離精製操作を行う。

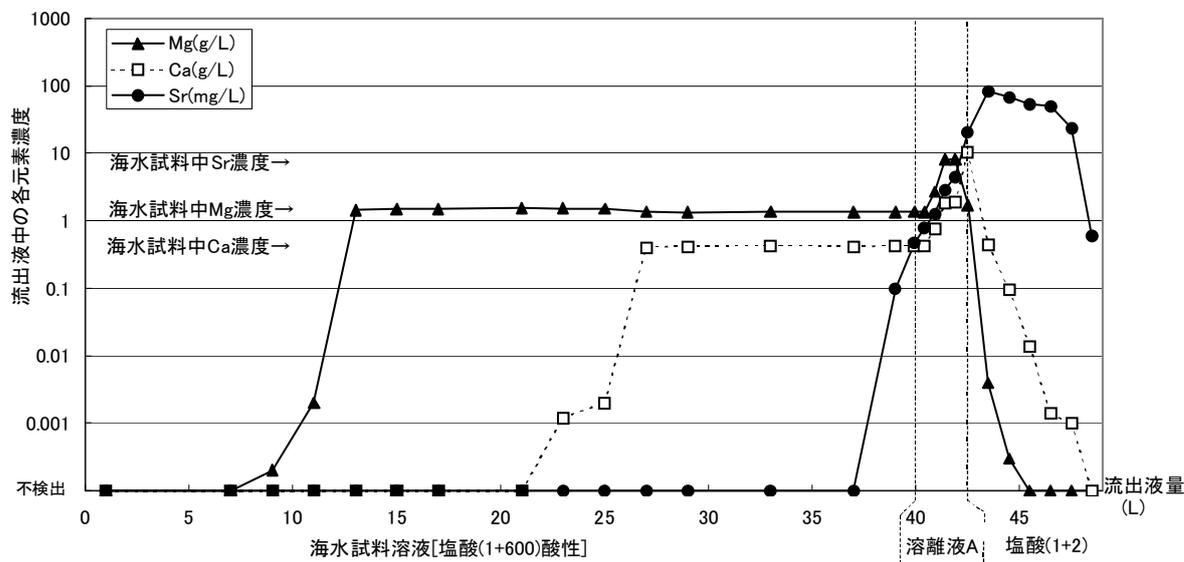


図 B.1 海水試料の予備濃縮における Sr, Ca, Mg の溶離曲線

作成中

放射性ストロンチウム分析において、最終的に目的とする測定量は放射能濃度であるが、どんなに精度良く測定し、あらゆる測定量の偏りを補正したとしても、測定結果は推定値であり、真の値を得ることはほぼ不可能である。化学分析からβ線計測までの工程において、放射能濃度計算に用いられる入力量も全て推定値であり、この値のばらつきを表現するパラメータとして、不確かさが各入力量に付随する。

放射能濃度は、測定試料の供試量、回収率、測定試料中の放射性核種が放出するβ線の計数値、検出器の計数効率、測定時間及びその他の補正係数といった入力量の関数として算出されることになる。

$$A = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = f(N, m, t, \varepsilon, \gamma, \dots) \quad (\text{C. 1})$$

ここで、

A : 放射能濃度

$f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$: 放射能濃度を導出する計算を表現する関数

$N, m, t, \varepsilon, \gamma, \dots$: 放射能濃度を求めるために必要な入力量

求めるべき放射能濃度の標準不確かさは、放射能濃度の導出に関わる全ての入力量の不確かさを合成した値で評価される。それぞれの入力量が全て独立な（相関がない）場合、それぞれの入力量の不確かさは次の式に従って合成される。

$$u(A) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\partial f}{\partial x_i} u(x_i) \right\}^2} \quad (\text{C. 2})$$

ここで、

$u(A)$: 放射能濃度の合成標準不確かさ

$u(x_i)$: 入力量 x_1, x_2, x_3, \dots の標準不確かさ

式(C. 2)において微分係数 $\partial f / \partial x_i$ は感度係数と呼ばれ、出力量 A が入力量 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ のそれぞれの値の変化に伴ってどのように変化するかを記述する。例えば、入力量 x_i の微小変化 Δx_i によって生じる出力量 A の変化は $(\Delta A)_i = (\partial f / \partial x_i)(\Delta x_i)$ で与えられる。この変化が入力量 x_i の標準不確かさによって生じるものであれば、対応する出力量 A の変化は $(\partial f / \partial x_i)u(x_i)$ となる。

また、出力量 A が入力量 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ の乗除のみで表わされる場合、出力量の相対標準不確かさはそれぞれの入力量の相対標準不確かさの2乗和の平方根で求めることができる。従って、式(C. 2)は次の式となる。

$$\frac{u(A)}{A} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{u(x_i)}{x_i} \right\}^2} \times 100 (\%) \quad (\text{C. 3})$$

ここで、

$u(A)/A$: 放射能濃度の相対合成標準不確かさ

$u(x_i)/x_i$: 入力量 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ の相対標準不確かさ

本解説では、式(C. 3)を用いて不確かさの評価を行う。

C. 1 不確かさの評価手順

測定の不確かさの評価は一般に以下のような手順で行われる。

1) 測定結果に影響を及ぼす要因をピックアップし測定のモデル式として整理する。

測定の手順及び精度管理による許容基準などから最終的な測定結果に影響を及ぼすような要因を可能な限りピックアップし、測定のモデル式として整理する。

2) モデル式に基づき不確かさの要因を整理する。

ストロンチウム分析において、放射能濃度の定量に伴う不確かさの要因は大きく次の 3 種類に分けられる。

- ・ 試料の分析に係る不確かさ
- ・ 校正及び補正に係る不確かさ
- ・ 試料の測定に係る不確かさ

それぞれの項目にはさらに詳細な要因が考えられる。図 C. 1 に不確かさの要因を特定するために作成した不確かさの要因図の例を示す。図 C. 1 に示された要因以外にも、測定の結果に影響を及ぼす要因が存在する可能性があることに注意が必要である。

3) 個々の不確かさの要因について不確かさを評価する。

不確かさを評価する方法は、タイプ A 評価とタイプ B 評価の 2 つに分類される。

タイプ A 評価は、一連の観測値の統計的解析による不確かさの評価方法であり、それぞれの要因について、繰り返し測定から実験標準偏差を求めて標準不確かさとする。

タイプ B 評価は、一連の観測値の統計的解析以外の手段による不確かさの評価方法であり、それぞれの要因について、起こり得る変動について入手できる全ての情報に基づく科学的判断によって評価する。入手できる情報とは、次のようなものがある。

- ・ 製造業者の仕様
- ・ 校正その他の証明書に記載されたデータ
- ・ ハンドブックから引用した参考データに割り当てた不確かさ
- ・ 当該材料及び測定器の挙動及び特性についての一般的知識または経験

それぞれの不確かさの要因全てが、評価すべき測定の結果の不確かさに対して寄与が大きい訳ではない。それぞれの不確かさの評価を行い、不確かさを合成して全体の不確かさ

に対する寄与を求め、ほとんど寄与のない項目については今後の測定で評価しなくても差し支えない。

4) 個々の不確かさを全て合成し、測定の結果の不確かさを求める。

4)で得られる合成標準不確かさは、測定結果に結び付けられた標準偏差を表している。測定結果を含むと期待できる区間を表すことが必要な場合には、包含係数 k を合成標準不確かさに乗じて拡張不確かさとする。 k は信頼の水準と t -分布から決定され、一般に2~3の間で選ばれることが多い。放射能濃度測定では、測定結果の分布は正規分布とみなすことができるため、信頼の水準が約95%のとき $k=2$ となる。測定結果の報告の際は、測定値に併記した不確かさがどのような値であるのか(合成標準不確かさであるのか拡張不確かさ($k=2\sim 3$ であるのか)を必ず明記する。

C.2 不確かさの計算手順

C.2.1 試料の分析に係る不確かさ

(1) 秤量 (u_1)

校正証明書に記載されている不確かさ（不確かさ方程式）を用いる。記載されている不確かさが相対値でない場合は、次の式により相対標準不確かさを算出する。

$$u_1 = \frac{u(w)}{w} \quad (\text{C. 4})$$

ここで、 $u(w)$ ：秤量値の不確かさ(g) w ：秤量値(g)

校正証明書に記載がない場合は、以下を参考に計測器の指示値の丸め誤差による不確かさと繰り返し測定の精度による不確かさをそれぞれ評価し、それらを合成して秤量の不確かさとする。

1) 指示値の丸め誤差による不確かさ

電子天びんの読取限界（最小目盛）を l とすると、零点及び秤量値のそれぞれにおいて、 $\pm l/2$ を上下限とする矩形分布となる。これら2つの分布を合成することで得られる、 $\pm l$ を上下限とする三角分布から相対標準不確かさを求める。

$$u_{1a} = \frac{l}{\sqrt{6}w} \quad (\text{C. 5})$$

ここで、 l ：読取限界(g) w ：秤量値(g)

2) 繰り返し測定の精度による不確かさ

繰り返し測定による評価は、測定試料の質量を通常の測定時と同じ要領で10回程度繰り返し測定を行い、その平均値及び標準偏差を算出し、相対標準不確かさは次のとおりとなる。

$$\frac{w_{STD}}{\bar{w}} \quad (\text{C. 6})$$

ここで、 \bar{w} ：繰り返し測定の平均値(g) w_{STD} ：繰り返し測定の標準偏差(g)

実際の運用における測定において、 n 回の繰り返しの平均値を採用する場合、その標準不確かさは次式で与えられる。

$$u_{1b} = \frac{w_{STD}}{\bar{w}} \times \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (\text{C. 7})$$

n ：繰り返し数

3) 秤量の不確かさの合成

u_{1a} と u_{1b} を合成し、秤量の相対標準不確かさとする。

$$u_1 = \sqrt{(u_{1a})^2 + (u_{1b})^2} \quad (\text{C. 8})$$

【計算例】

読取限界0.01 gの電子天びんで20.00 gの秤量値のとき、

$$u_{1a} = \frac{0.01}{\sqrt{6} \times 20.00} \times 100 = 0.020 \%$$

繰り返し測定によって、表 C. 1 の結果を得たとき、

表 C. 1 質量の繰り返し測定の結果

回数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
測定値 (g)	20.10	20.09	20.11	20.10	20.09	20.11	20.10	20.09	20.11	20.10

測定値の平均 : 20.10 g

標準偏差 : 0.0082 g

$$\frac{0.0082}{20.10} \times 100 = 0.041 \%$$

試料の秤量では通常は 1 回の測定値を採用するため

$$u_{1b} = \frac{0.0082}{20.10} \times 100 \times \frac{1}{\sqrt{1}} = 0.041 \%$$

従って、秤量の不確かさは

$$u_1 = \sqrt{0.020^2 + 0.041^2} = 0.046 \%$$

C. 2.2 校正及び補正に係る不確かさ

ストロンチウム測定においては、校正に用いる標準線源の不確かさを考慮しなくてはならない。標準線源の不確かさを下記のように評価する。

1) 標準線源の不確かさ (u_2)

校正用線源の成績書に記載されている不確かさを用いる。

2) 標準線源の調製 (u_3)

標準線源の調製に用いる電子天秤の不確かさは C. 2.1 1) と同様に求める (u_{3a}, u_{3b})。

分取にホールピペットを用いた場合は、ホールピペットの許容誤差 (公差 $\pm l$) を上下限とする矩形分布と仮定し、その容量から標準不確かさ (u_{3c}) を求める。またガラスに対する影響についても合成し、標準試料の調製の相対標準不確かさとする。

ホールピペットの不確かさ

$$u_{3c} = \frac{l}{\sqrt{3}L}$$

秤量の不確かさ (u_{3a}) 及びホールピペットの不確かさ (u_{3b}) の合成

u_{3a} と u_{3b} を合成し、標準線源の調製の相対標準不確かさとする。

$$u_3 = \sqrt{(u_{3a})^2 + (u_{3b})^2 + (u_{3c})^2} \quad (\text{C. 9})$$

【計算例】

読取限界0.00001 gの電子天びんで0.50 gの秤量値のとき、

$$u_{3a} = \frac{0.00001}{\sqrt{6} \times 0.50} \times 100 = 0.00082 \%$$

繰り返し測定によって、表 C. 2 の結果を得たとき、

表 C. 2 質量の繰り返し測定の結果

回数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
測定値 (g)	1.00068	1.00073	1.00052	1.00080	1.00059	1.00076	1.00064	1.00059	1.00060	1.00071

測定値の平均：**1.00066 g**

標準偏差：0.000089 g

$$\frac{0.000089}{1.00066} \times 100 = 0.0089 \%$$

試料の秤量では通常は1回の測定値を採用するため

$$u_{3b} = \frac{0.000089}{1.00066} \times 100 \times \frac{1}{\sqrt{1}} = 0.0089 \%$$

容量 5mL のホールピペットの許容誤差が±0.01mL、

$$u_{3c} = \frac{0.01}{\sqrt{3} \times 5} \times 100 = 0.12 \%$$

ガラス器具に対する温度、浮力及び気圧の影響は、温度変化が±3 °Cのときのばらつきは0.04 %程度である。(ガラス製体積計(JIS R3505-1994)より)

従って、秤量及びホールピペットの不確かさは

$$u_1 = \sqrt{0.00082^2 + 0.0089^2 + 0.12^2 + 0.04^2} = 0.13 \%$$

3) 測定系の変動

校正時の測定期間内における測定系の変動に起因する不確かさは小さく、他の要因と比較して無視できると考えられるので省略する。

4) 計数の統計による不確かさ (u_4)

標準線源を測定して得られる計数とその計数の統計による不確かさから相対標準不確かさを算出する。そして、各々の線源について算出した相対標準不確かさのうち最大値をその相対標準不確かさとして使用する。

$$u_4 = \frac{\sigma_{source}}{N_{source}} \tag{C. 9}$$

ここで、 N_{source} ：線源による計数 σ_{source} ：計数の統計による不確かさ

【計算例】

標準線源の測定によって、表 C. の結果を得たとき、

表 C. 3 校正用線源の測定結果

ストロンチウム担体の添加量	計数(count)	計数に係る標準不確かさ	相対標準不確かさ (%)
15	40479	201. 19	0. 4970
20	35167	187. 53	0. 5333
25	35373	188. 08	0. 5317
30	40711	201. 77	0. 4956
40	31748	186. 41	0. 5365
50	34985	187. 04	0. 5346
60	40448	201. 12	0. 4972
80	35183	187. 57	0. 5331
100	34948	186. 94	0. 5349

$$u_4 = 0.54 \%$$

注 校正に複数の線源を用いた場合は、全ての相対標準不確かさの最大値を用いる。

5) 校正式のフィッティング (u_5)

各標準線源の校正データより、[実測に対する変動率]を算出し、そのうち最大のものを、校正式のフィッティングの相対標準不確かさとする。

$$u_5 = f_{max} \tag{C. 10}$$

ここで、 f_{max} : [実測に対する変動率]の最大値

【計算例】

イットリウム 90 校正用線源を用いて効率校正を行い、表 C. 4-1 の結果を得たとき

表 C. 4-1 校正用線源の校正データ

ストロンチウム担体の添加量	平均値	実測値	実測に対する変動率 (%)
15	0. 26890	0. 26844	-0. 1724
20		0. 27070	0. 6622
25		0. 26950	0. 2201
30		0. 27029	0. 5125
40		0. 26852	-0. 1421
50		0. 26768	-0. 4553
60		0. 26877	-0. 04962
80		0. 27044	0. 5688
100		0. 26579	-1. 171

$$u_{5Y-90} = 0.66 \%$$

ストロンチウム 90 校正用線源を用いて効率校正を行い、表 C. 4-2 の結果を得たとき

表 C. 4-2 校正用線源の校正データ

ストロンチウム担体の添加量	フィッティング値	実測値	実測に対する変動率 (%)
15	0. 6154	0. 6108	-0. 7525
20	0. 6061	0. 6156	1. 549
25	0. 5963	0. 6046	1. 366
30	0. 5876	0. 5791	-1. 460
40	0. 5678	0. 5502	-3. 192
50	0. 5487	0. 5518	0. 5551
60	0. 5308	0. 5481	3. 146
80	0. 4991	0. 4905	-1. 744
100	0. 4675	0. 4686	0. 2288

$$u_{5Sr-90} = 3.1 \%$$

ストロンチウム 89 校正用線源を用いて効率校正を行い、表 C. 4-3 の結果を得たとき

表 C. 4-3 校正用線源の校正データ

ストロンチウム担体の添加量	フィッティング値	実測値	実測に対する変動率 (%)
15	0.3192	0.3533	1.154
20	0.3476	0.3489	0.3890
25	0.3458	0.3379	-2.319
30	0.3436	0.3419	-0.5136
40	0.3388	0.3441	1.539
50	0.3333	0.3311	-0.6742
60	0.3267	0.3270	0.07544
80	0.3112	0.3132	0.6661
100	0.2927	0.2915	-0.4235

$$u_{5Sr-89} = 1.5 \%$$

6) 減衰補正 (u_6)

解析に使用している核データを参照して、半減期、半減期+不確かさのそれぞれで校正日時から測定日時までの経過時間での減衰補正係数を算出し、その差の相対値を相対標準不確かさとする。

$$DF_1 = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T}} \tag{C. 11}$$

$$DF_2 = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T+\sigma}} \tag{C. 12}$$

$$u_5 = \frac{|DF_2 - DF_1|}{DF_1} \tag{C. 13}$$

ここで、 T : 半減期 $T + \sigma$: 半減期+不確かさ t : 経過時間

DF_1 : T における減衰補正係数 DF_2 : $T + \sigma$ における減衰補正係数

【計算例】

イットリウム90、ストロンチウム90及びストロンチウム89の半減期及びその不確かさ、検定日から60日後に測定したと仮定したときの DF_1 及び DF_2 を表C.5に示す。

なお、イットリウム90についてはミルキングから測定までの時間を5時間と仮定した。使用した核データはENSDF (Evaluated Nuclear Structure Data File) である(2023年10月時点)。

表 C.5 半減期及びその不確かさ

核種	半減期	半減期の不確かさ	DF_1	DF_2	相対標準不確かさ (%)
イットリウム 90	64.05 時間	0.05 時間	0.594845	0.595056	0.041
ストロンチウム 90	28.91 年	0.03 年	0.996069	0.996073	0.00041
ストロンチウム 89	50.563 日	0.025 日	0.947328	0.947368	0.0042

例えばストロンチウム90の場合は下記のようになる。

$$u_{6Sr-90} = 0.00041 \%$$

C.2.3 試料の測定に係る不確かさ

ストロンチウム測定においては、測定試料による計数率をバックグラウンド計数率で差し引いた正味計数率に検出器の計数効率及び半減期補正を行い、放射能濃度を算出する。測定において考慮する不確かさは下記のように評価する。

1) 計数の統計による不確かさ (u_7)

C.2.2 校正及び補正に係る不確かさにおける計数の統計による不確かさ (u_4) と同様である。ただし、不確かさの計算には未知試料の正味計数率を用いる。

$$u_7 = \frac{\sigma_{sample}}{N_{sample}} \quad (C.14)$$

ここで、 N_{sample} : 未知試料の正味計数率 σ_{sample} : 計数率の統計による不確かさ

2) 測定系の変動 (u_8)

精度管理により設定されている変動幅の許容基準 (相対値) を上下限とする矩形分布とする。

$$u_8 = \frac{Ac}{\sqrt{3}} \quad (C.15)$$

ここで、 Ac : 変動幅の許容基準の上限

また、精度管理 (トレンドチャート) によって測定系の変動が得られている場合は、その値を不確かさとする。

【計算例】

基準線源の測定によって精度管理をし、許容基準を±0.6%としているとき、

$$u_8 = \frac{0.6}{\sqrt{3}} = 0.35\%$$

3) 減衰補正 (u_9)

C.2.2 校正及び補正に係る不確かさにおける減衰補正の不確かさ (u_6) と同様である。
例として、採取日から 60 日後にストロンチウム 90 を測定したと仮定する。

$$u_9 = 0.00041\%$$

表 C.6 不確かさバジェットシート

不確かさの要因	相対標準不確かさ
試料の分析に係る不確かさ	
秤量	u_1
校正及び補正に係る不確かさ	
標準線源の不確かさ	u_2
標準線源の調製	u_3
計数の統計による不確かさ	u_4
校正式のフィッティング	u_5
減衰補正	u_6
試料の測定に係る不確かさ	
計数の統計による不確かさ	u_7
測定系の変動	u_8
減衰補正	u_9

表 C.7 計算例 不確かさバジェットシート

不確かさの要因	相対標準不確かさ (%)
試料の分析に係る不確かさ	
秤量 (u_1)	0.046
校正及び補正に係る不確かさ	
標準線源の不確かさ (u_2)	0.65
標準線源の調製 (u_3)	0.13
計数の統計による不確かさ (u_4)	0.54
校正式のフィッティング (u_5)	0.66
減衰補正 (u_6)	0.00041
試料の測定に係る不確かさ	
計数の統計による不確かさ (u_7)	測定試料の計数結果から求める
測定系の変動 (u_8)	0.35
減衰補正 (u_9)	0.00041
相対合成標準不確かさ (計数の統計による不確かさ u_7 を除く)	1.14

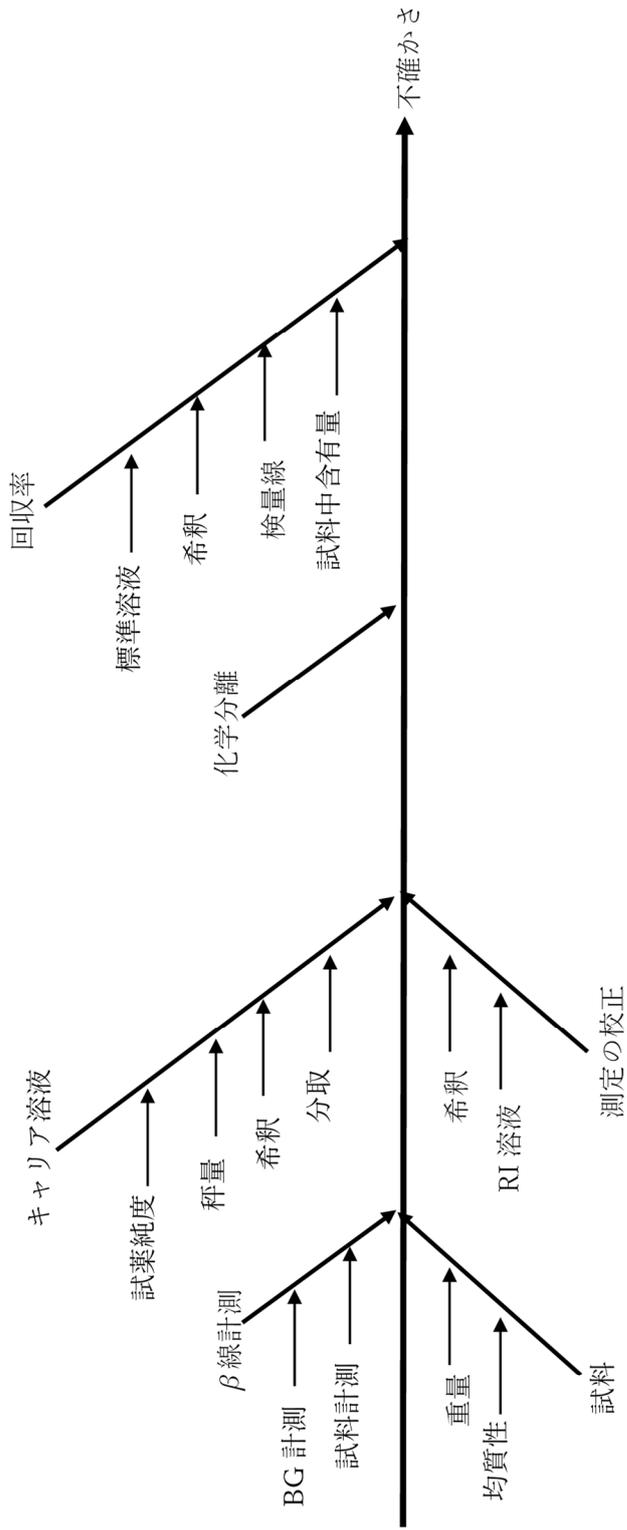


図 C.1 ストロンチウム測定における不確かさ要因図 (例)

D.1 ISO11929 による検出下限値

D.1.1 概念

ISO11929 による検出下限値はバックグラウンド値及び測定値それぞれの分布について、第 1 種の過誤、第 2 種の過誤による概念を導入し、決定しきい値及び検出下限値を定義している。さらに、それぞれの分布の標準偏差に不確かさを取り扱えるようにしたものである。Kaiser の方法では測定値の分布の標準偏差は計数に係る不確かさを用いるが、ISO11929 による検出下限値では分布の標準偏差は GUM に基づき測定量の合成標準不確かさを用いる。

D.1.2 決定しきい値

物理的影響が存在すると決定する値で、次のようなブランク測定分布により定義され、以下の式で表される。

$$a^* = k_{1-\alpha} \times \tilde{u}(0)$$

※ $\tilde{u}(0)$: 最良推定値が 0 の場合の測定量の不確かさ (D.1)

測定の対象となる放射性核種を全く含まないバックグラウンド測定において、測定値は図 D.1 のような分布 ($\mu = 0$) となる。この分布において、信頼度 $1 - \alpha$ (危険率 α) となる区間の上限値を超える測定値を、ブランクとは有意に異なり物理的影響が存在する「第 1 種の過誤」の値として、決定しきい値とする。このとき、第一種の過誤となる確率は α である。

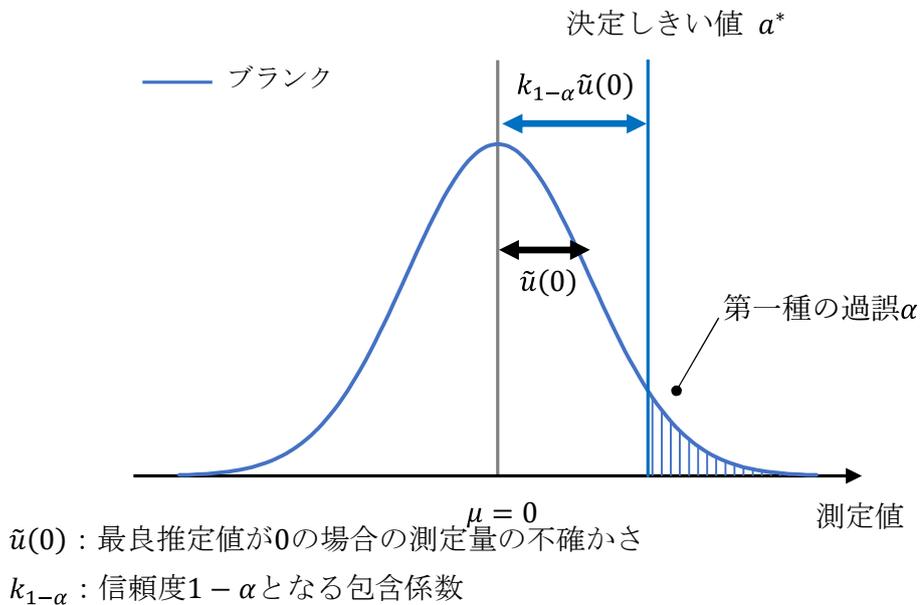


図 D.1 決定しきい値

D.1.3 検出下限値

測定値がブランクによるものだけではなく試料に由来するものであるとする値で、次のように定義される。

$$a^\# = a^* + k_{1-\beta} \times \tilde{u}(a^\#) \quad (\text{D.2})$$

※ $\tilde{u}(a^\#)$: 最良推定値が $a^\#$ の場合の測定量の不確かさ

サンプルの測定において、測定量の最良推定値が決定しきい値より大きい値ではあるが決定しきい値に近い値であるとき、測定値は図 D.2 のような分布となり、ブランク測定の分布と重なる。

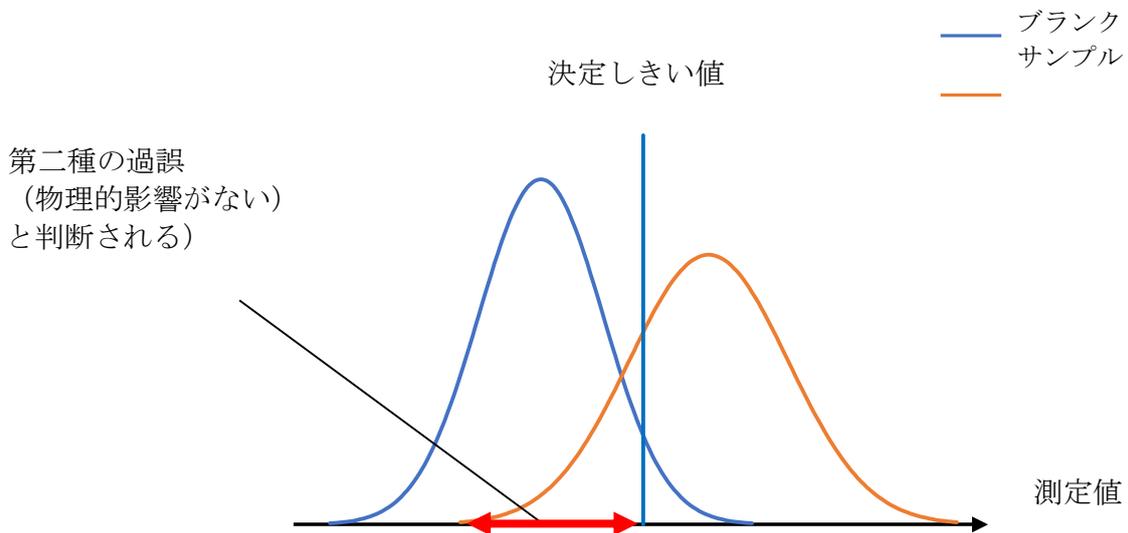
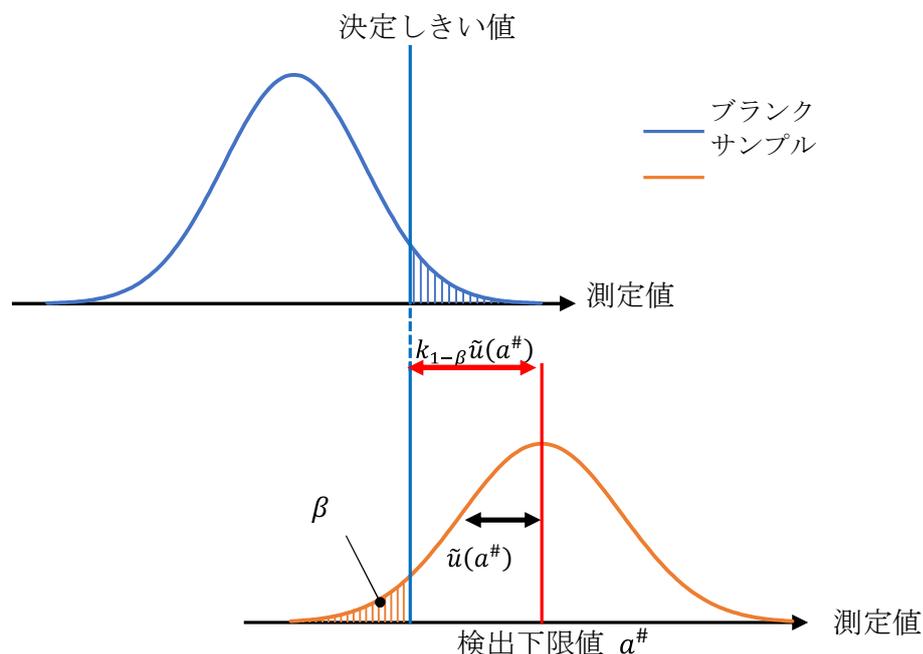


図 D.2 測定量の最良推定値が決定しきい値に近い値のときの測定値の分布

このとき、図 D.2 の赤で示された区間の測定値は決定しきい値を下回り物理的影響は存在しないと判断される。そこで、サンプル測定の分布において、信頼度 $1 - \beta$ (危険率 β) となる

区間を設け、図 D.3 のように、その区間の下限値が決定しきい値と一致するときの測定量の最良推定値を検出下限値とする。このとき、第二種の過誤となる確率は β である。



$\tilde{u}(a\#)$: 最良推定値が $a\#$ の場合の測定量の不確かさ

$k_{1-\beta}$: 信頼度 $1 - \beta$ となる包含係数

図 D.3 検出下限値

検出下限値は、ガイドライン値 a_r との比較により測定手順の評価に用いられる。 $a\# < a_r$ のとき、測定手順は適切と評価される。 $a\# > a_r$ となった場合、測定時間を長くするなど、検出下限値を減らす必要がある。ISO11929-4:2022 では一般的な測定においてはガイドライン値 a_r を 3 Bq としている。(バックグラウンドのカウントが少ない場合については 0.1 Bq と定めている。)

ここで、ISO11929-1:2019 によるガイドライン値 a_r とは検出能力に関して科学的、法的またはその他の要件に対応する値であり、さらに検出下限値との比較により測定手順の評価を目的とした値のことであり^{*232}。図 D.4 は決定しきい値と検出下限値の概念を 1 つの図にまとめたものである。

^{*232} 例としてガイドライン値は放射能、比放射能、放射能濃度、放射能面密度または線量率として与えられる。検出下限値とガイドライン値とを比較することにより、測定手順がガイドライン値によって定められた要件を満たしているかどうかを判断することができ、従って、測定目的に適しているかどうか決定される。測定手順は、検出限界がガイドライン値より小さい場合に要件を満たす。ガイドライン値は適合要求または規制制限に規定される他の値と混合しないようにする。

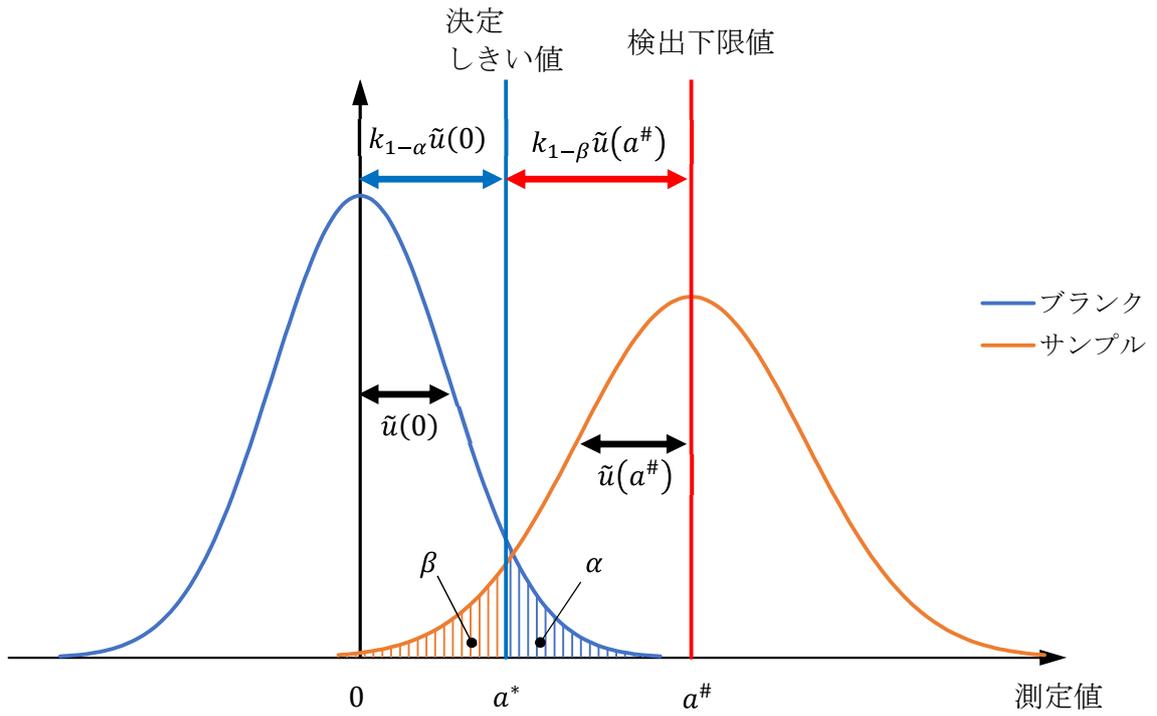


図 D.4 ISO11929 による検出下限値の概念

D.1.4 ISO11929 による検出下限値算出例

ISO11929-4^{*233}に記載されているモデル式を用いて、決定しきい値及び検出下限値を導出する。

D.1.4.1 計数値から放射能を求める一般式

$$a = r_n \cdot w = (r_g - r_0) \cdot w \quad (\text{D.3})$$

ここで、

a 測定量 (放射能濃度)

r_n 正味の計数率

r_g サンプル測定 of 計数率。サンプル測定 of 計数を n_g 、測定時間を t_g としたとき、 $r_g = n_g/t_g$ が成り立つ。

r_0 バックグラウンド測定 of 計数率。バックグラウンド測定 of 計数を n_0 、測定時間を t_0 としたとき、 $r_0 = n_0/t_0$ が成り立つ。

w 計数率から放射能への換算係数

$$w = \frac{1}{\varepsilon_E \cdot Y \cdot m \cdot D}$$

ε_E 検出効率

Y 化学回収率

m 供試量 (kg, L 等)

ただし、 a を放射能として求める場合は不要

D 減衰補正係数

このとき、 r_n 及び w の不確かさをそれぞれ $u(r_n)$ 、 $u(w)$ としたとき、 a の不確かさ $u(a)$ は以下で表される。

$$u(a) = r_n \cdot w \cdot \sqrt{\left(\frac{u(r_n)}{r_n}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2} \quad (\text{D.4})$$

$$= \sqrt{w^2 u^2(r_n) + r_n^2 u^2(w)} \quad (\text{D.5})$$

さらに、(D.3) から $r_n = a/w$ 及び $u(r_n) = \sqrt{r_g/t_g + r_0/t_0}$ であることから、(D.5) に代入する。

$$u(a) = \sqrt{w^2 \left(\frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}\right) + a^2 \frac{u^2(w)}{w^2}} \quad (\text{D.6})$$

$u^2(w)/w^2$ は測定 of 計数に係わる不確かさを除いた相対標準不確かさ $u_{rel}(w)$ を表している。

^{*233} ISO 11929-4:2022, Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the coverage interval) for measurements of ionizing radiation - Fundamentals and application - Part 4: Guidelines to applications. ISO 11929-4:2022 (2022)

ISO11929における決定しきい値及び検出下限値を算出するためには、測定量の最良推定値 \tilde{a} を変数とした測定量の不確かさの関数 $\tilde{u}(\tilde{a})$ が必要となる。(D.3)から、最良推定値 \tilde{a} を用いて以下の式が表される。

$$r_g = \frac{\tilde{a}}{w} + r_0 \quad (\text{D.7})$$

これを(D.6)に代入して、

$$\tilde{u}(\tilde{a}) = \sqrt{w^2 \left(\left(\frac{\tilde{a}}{w} + r_0 \right) / t_g + \frac{r_0}{t_0} \right) + \tilde{a}^2 \frac{u^2(w)}{w^2}} \quad (\text{D.8})$$

が得られる。

D.1.4.2 決定しきい値

式(D.8)に測定量の最良推定値 $\tilde{a} = 0$ を代入し、(D.1)における $\tilde{u}(0)$ に代入する。

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot w \cdot \sqrt{\frac{n_0}{t_0 t_g} + \frac{n_0}{t_0^2}} \quad (\text{D.9})$$

ここで、

a^* 決定しきい値(Bq または Bq/kg、Bq/L 等)

$k_{1-\alpha}$ 第1種の過誤(ないものを在るとする過誤)を起こさない信頼区間の包含係数

D.1.4.3 検出下限値

検出下限値を $a^\#$ としたとき、式(D.8)に $a^\#$ を代入し、(D.2)の $\tilde{u}(a^\#)$ に代入する。

$$\begin{aligned} a^\# &= a^* + k_{1-\beta} \sqrt{w^2 \left(\left(\frac{a^\#}{w} + r_0 \right) / t_g + \frac{r_0}{t_0} \right) + a^{\#2} \frac{u^2(w)}{w^2}} \\ (a^\# - a^*)^2 &= k_{1-\beta}^2 \left[w^2 \left(\left(\frac{a^\#}{w} + r_0 \right) / t_g + \frac{r_0}{t_0} \right) + a^{\#2} \frac{u^2(w)}{w^2} \right] \\ \left(1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{rel}^2(w) \right) a^{\#2} - 2a^* a^\# + a^{*2} &= k_{1-\beta}^2 w^2 \left(\frac{a^\#}{w t_g} + \frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \right) \end{aligned} \quad (\text{D.10})$$

ここで、 $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k$ としたとき、(D.9)から

$$a^{*2} = k \cdot w \left(\frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \right)$$

となるため、この式を(D.10)に代入する。

$$\begin{aligned} \left(1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w) \right) a^{\#2} - 2a^* a^\# + a^{*2} &= \frac{k^2 w}{t_g} a^\# + a^{*2} \\ \left(1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w) \right) a^{\#2} - \left(2a^* + \frac{k^2 w}{t_g} \right) a^\# &= 0 \end{aligned}$$

2次方程式を解くことにより、検出下限値が得られる。

$$a^\# = \frac{2 \cdot a^* + (k^2 \cdot w) / t_g}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)} \quad (\text{D.11})$$

ここで、

$a^{\#}$ 検出下限値(Bq または Bq/kg、Bq/L 等)

k 包含係数

$$k = k_{1-\alpha} = k_{1-\beta}$$

$k_{1-\beta}$ 第2種の過誤(在るものをないとする過誤)を起こさない信頼区間の包含係数

一般的に、危険率 $\alpha = \beta = 0.05$ (5%)

(包含係数 $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} \doteq 1.645$) としている。

$u_{rel}(w)$ 換算係数 w の相対標準不確かさ

試料測定の数値に係る不確かさを除き、測定に係わるすべての不確かさを合成した相対標準不確かさ

D.2 Kaiser 法における検出下限値

サンプルの測定において、測定の対象となる放射性核種が全く含まれていないとき、バックグラウンドの正味計数値は図 D.6 のような分布となる。このとき、正味計数値を r_n 、計数の統計による不確かさを σ とすると、 $r_{DL} = k\sigma$ となる検出しうる限界の計数値として、検出下限値を定義する。

$$r_{DL} = k\sigma \quad (D.12)$$

ここで、

- σ 計数に係る不確かさ
- k 包含係数 (3 とすることが多い)

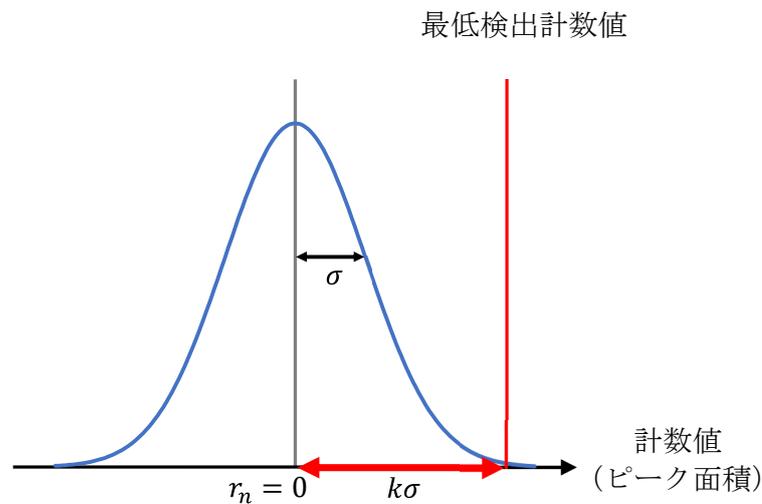


図 D.6 Kaiser の方法による検出下限値の概念図

次のように定義する。

- r_g 試料の計数率 [cps]
- r_0 バックグラウンド計数率 [cps]
- t_g 試料の測定時間 [sec]
- t_0 バックグラウンドの測定時間 [sec]

このとき、 r_{DL} 及び σ は以下の式で表される。

$$r_{DL} = r_g - r_0 \quad (D.13)$$

$$\sigma^2 = \frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \quad (D.14)$$

(D.13) 及び (D.14) を (D.12) に代入し、 r_{DL} について二次方程式を解くことで、検出しうる限界の計数値が得られる。

$$r_{DL} = \frac{\frac{k^2}{t_g} + k \sqrt{\left(\frac{k}{t_g}\right)^2 + 4r_0\left(\frac{1}{t_g} + \frac{1}{t_0}\right)}}{2} \quad (\text{D. 15})$$

得られた検出し得る限界の計数値を放射能または放射能濃度に換算し、検出下限値とする。

D.3 検出下限値の計算例

ここでは、(1)サンプルの計数率が高い場合、(2)計数率がバックグラウンド付近の場合のそれぞれにおいて、Kaiser 法及び ISO11929 による検出下限値を算出する。

(1) サンプルの計数率が高い場合

○測定条件

分析試料	:	灰	
分析方法	:	イオン交換法	
供試量 m	:	15.01 [g]	
測定時間 t_g および t_0	:	60 [分]	
化学回収率 y	:	81.2 [%]	
計数効率 ε_E	:	27.1 [%]	
秤量に係る不確かさ $u_{rel}(m)$:	0.043 [%]	
担体に係る不確かさ $u_{rel}(car)$:	0.130 [%]	
回収率に係る不確かさ $u_{rel}(yie)$:	3.700 [%]	
測定器校正に係る不確かさ $u_{rel}(cal)$:	3.225 [%]	

表 D.1 サンプル及びバックグラウンドの計数値

測定回数	BG1 カウント	サンプル カウント	BG2 カウント
1	11	437	7

バックグラウンド計数率 r_0 [cpm]及びサンプルの計数率 r_g [cpm]はそれぞれ以下
のようになる。

$$r_0 = \frac{(11 + 7)}{60 \times 2} = 0.150$$

$$r_g = \frac{437}{60} = 7.283$$

よって、正味計数率 r_n [cpm]とその不確かさ $u(r_n)$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} r_n &= (r_g - r_0) \\ &= 7.283 - 0.150 \\ &= 7.133 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u(r_n) &= \sqrt{\frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}} \\ &= \sqrt{\frac{7.283}{60} + \frac{0.150}{60 \times 2}} \\ &= 0.350 \end{aligned}$$

次に換算係数 w 、不確かさ $u(w)$ 及び相対標準不確かさ $u_{rel}(w)$ を求める。

$$\begin{aligned}
w &= \frac{1}{\varepsilon_E \cdot y \cdot m} \\
&= \frac{1}{\frac{27.1}{100} \times \frac{81.2}{100} \times \frac{15.01}{1000}} \\
&= 302.76 \\
u(w) &= w \sqrt{u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(car) + u_{rel}^2(yie) + u_{rel}^2(cal)} \\
&= 302.76 \times \sqrt{\left(\frac{0.043}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.130}{100}\right)^2 + \left(\frac{3.700}{100}\right)^2 + \left(\frac{3.225}{100}\right)^2} \\
&= 14.87 \\
u_{rel}(w) &= \frac{u(w)}{w} \\
&= 0.04911
\end{aligned}$$

よって、放射能濃度 a 及び合成標準不確かさ $u(a)$ が求められる。

$$\begin{aligned}
a &= \frac{r_n \times w}{60} \\
&= \frac{7.133 \times 302.76}{60} \\
&= 35.99 \text{ [Bq/kg 灰]}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
u(a) &= a \times \sqrt{\left(\frac{u(r_n)}{r_n}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2} \\
&= 35.99 \times \sqrt{\left(\frac{0.350}{7.133}\right)^2 + \left(\frac{14.87}{302.76}\right)^2} \\
&= 2.499
\end{aligned}$$

次に、Kaiser 法による検出下限値を求める。求めるうえで検出する計数率 r_{DL} [cpm]は(D. 15)により得られる。

$$\begin{aligned}
r_{DL} &= \frac{\frac{k^2}{t_g} + k \sqrt{\left(\frac{k}{t_g}\right)^2 + 4r_0\left(\frac{1}{t_g} + \frac{1}{t_0}\right)}}{2} \\
&= \frac{\frac{3^2}{60} + 3 \sqrt{\left(\frac{3}{60}\right)^2 + 4 \times 0.150 \times \left(\frac{1}{60} + \frac{1}{60 \times 2}\right)}}{2} \\
&= 0.273
\end{aligned}$$

最後に供試量、計数効率などを用いて放射能濃度に換算し、検出下限値 $a_{Kaiser}^{\#}$ [Bq/kg 灰] が得られる。

$$\begin{aligned}
a_{Kaiser}^{\#} &= \frac{r_{DL}}{m \times \varepsilon_E \times y \times 60} \\
&= \frac{0.273}{\frac{15.01}{1000} \times \frac{27.1}{100} \times \frac{81.2}{100} \times 60} \\
&= 1.378
\end{aligned}$$

一方、ISO11929 による検出下限値 $a_{ISO11929}^{\#}$ [Bq/kg 灰]は(D. 9)及び(D. 11)から決定し
きい値とともに得られる。

$$a^* = k_{1-\alpha} \times w \times \sqrt{\frac{n_0}{t_0 \times 60 \times t_g \times 60} + \frac{n_0}{t_0 \times 60 \times t_0 \times 60}}$$

$$= 1.645 \times 302.76 \times \sqrt{\frac{11 + 7}{(60 \times 2 \times 60) \times (60 \times 60)} + \frac{11 + 7}{(60 \times 2 \times 60) \times (60 \times 2 \times 60)}}$$

$$= 0.5083$$

$$a_{ISO11929}^{\#} = \frac{2 \times a^* + \frac{k^2 \times w}{t_g \times 60}}{1 - k^2 \times u_{rel}^2(w)}$$

$$= \frac{2 \times 0.5083 + \frac{1.645^2 \times 302.76}{60 \times 60}}{1 - 1.645^2 \times 0.04911^2}$$

$$= 1.252$$

以上の結果を表 D. 2 にまとめた。また、算出の都合上サンプル測定における半減期
補正は行っていない。

表 D. 2 各パラメータと各算出方法における検出下限値

パラメータ	Kaiser 法	ISO11929
放射能濃度 a [Bq/kg 灰]	36.0	
合成標準不確かさ $u(a)$ [Bq/kg 灰]	2.5	
決定しきい値 a^* [Bq/kg 灰]		0.5083
検出下限値 $a^{\#}$ [Bq/kg 灰]	1.378	1.252
Kaiser との比率 [%]		-10

参 考

本文のスコープ外ではあるが、液体シンチレーション測定法や質量分析法の前処理方法として国内外の分析機関や研究機関において使用実績のある固相抽出法を本稿で紹介する。固相抽出に使用される充填剤は 4,4'-(5')-ジ-tert-ブチルジシクロヘキサノ-18-クラウン-6(クラウンエーテル))1-オクタノールで官能化された樹脂であり、ストロンチウムが選択的に抽出される。他のアルカリ金属及びアルカリ土類金属(特に Ca)の樹脂に対する親和性は Sr に比べかなり低い。Ca 濃度が高い試料や K を含む試料は Sr の回収率低下を引き起こす可能性があることから、試料によっては固相抽出前にイオン交換法等でこれら元素を分離しておく方が良い。また、土壌試料には Pb が多く含まれるが、樹脂に対する Pb の親和性がかなり高いため、イオン交換法等で Pb を分離してから固相抽出を行う。本稿では、田副^{*234}らが報告した、イオン交換法と固相抽出法を組み合わせた水試料の前処理方法について記載した。

固相抽出法で前処理した試料の測定方法については、放射能測定法シリーズ No. 23「液体シンチレーションカウンタによる放射性核種分析法」や本測定法の参考 B 質量分析法を参考にするが良い。

A.1 イオン交換法

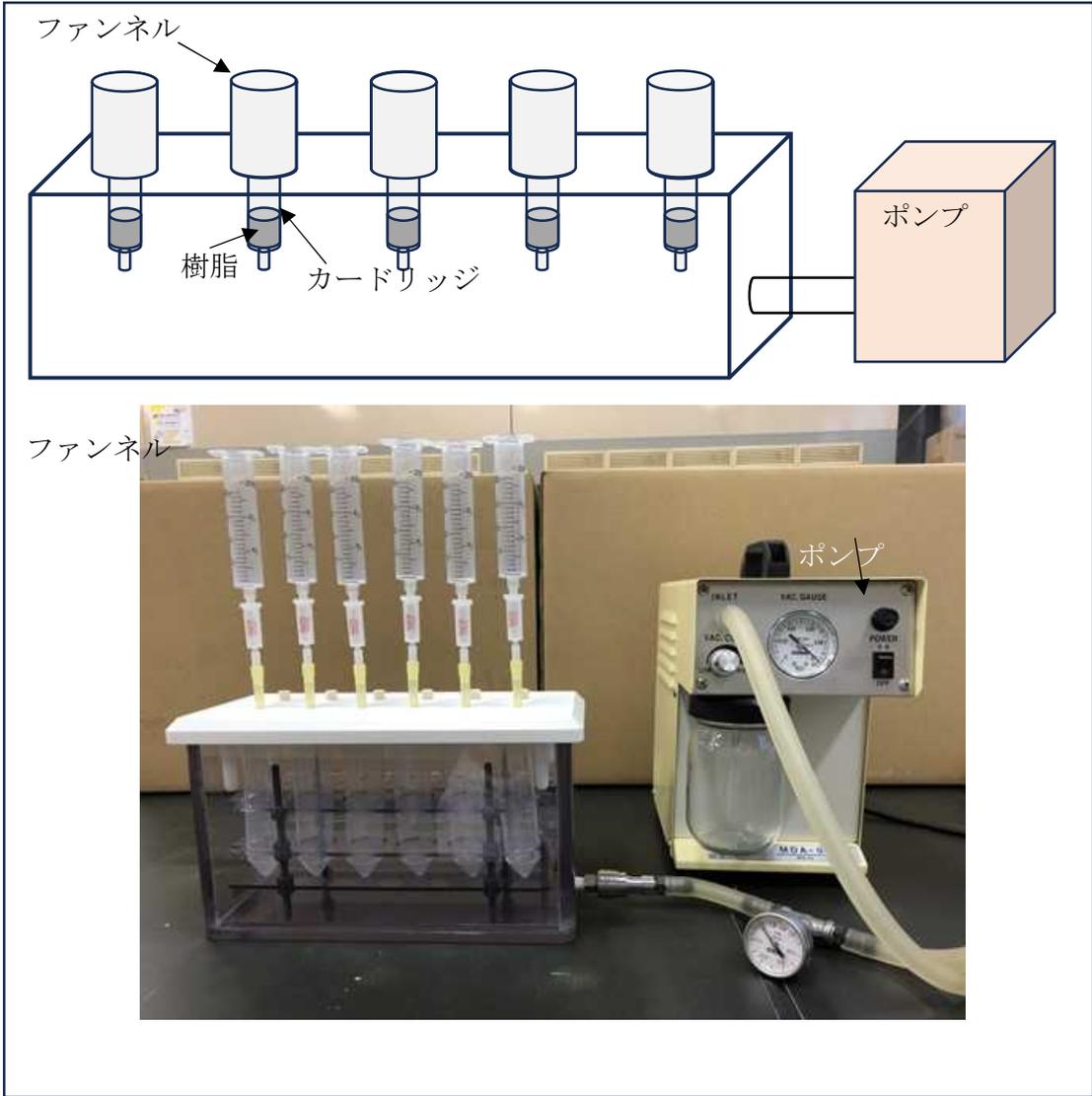
- 1) 陽イオン交換樹脂 5 mL をポリエチレンカラムに充填する。
- 2) 8 M 硝酸 80 mL をペリスターポンプでカラムに流す。流出液は廃棄する。
- 3) 0.05 M 硝酸 30 mL をペリスターポンプでカラムに流す。流出液は廃棄する。
- 4) 4 M 硝酸 20 mL をペリスターポンプでカラムに流す。流出液は廃棄する。
- 5) 1 L の水試料に 0.1 M になるように硝酸を加え、ペリスターポンプで全量を流速 60 mL/分の速度でカラムに流す。流出液は廃棄する。
- 6) 硝酸をペリスターポンプでカラムに流して洗浄する。流出液は廃棄する。
- 7) 3 M 硝酸 30 mL をペリスターポンプでカラムに流して Sr を溶出させ、回収する。

A.2 固相抽出法

装置概略図を参図 A.1 に示す。

- 1) 樹脂 2 mL をポリエチレンカラムに充填する。
- 2) カラムに 0.05 M 硝酸 10 mL を流す。流出液は廃棄する。
- 3) カラムに 4 M 硝酸 10 mL を流す。流出液は廃棄する。
- 4) A.1 イオン交換法 7) の操作で回収した溶液全量をカラムに流す。流出液は廃棄する。
- 5) 8 M 硝酸 10 mL をカラムに流して洗浄する。
- 6) 0.05 M 硝酸 30 mL をカラムに流して Sr を溶出させ、回収する。

^{*234} Tazoe *et al.*: Rapid Chemical Separation Protocol for Optimized ⁹⁰Sr Determination. Radiation Environment and Medicine, 11 (1), 7-15(2022).



参図 A. 1 固相抽出法装置概略図

ストロンチウム 90 分析においては、放射化学分析により分離を行い、LBC や液体シンチレーションカウンタ、低バックグラウンド β 線スペクトロメータなどの放射線検出器を用いて、ストロンチウム 90 もしくは娘核種のイットリウム 90 の β 線を測定する方法が長く用いられてきた。その理由として、大容量の供試量に対応でき、検出下限値を環境レベルまで引き下げることが可能であることがあげられる。しかし、分析においては大量の薬品を使用するため環境負荷が高く、作業工程が長く危険な試薬を使用するため分析作業への負荷も高い分析である。分析期間は環境レベルの試料の分析の場合、分析工程中にストロンチウム 90 とイットリウム 90 を放射平衡状態となるまで静置する期間が必要であるため、最短でも 1 か月、通常は 2 か月程度時間を要する。

質量分析法を用いた放射性核種分析は、半減期が 100 年以上と長く、ウラン 238 のような比放射能が低い放射性核種においては、放射化学分析よりも有利とされ、一般的な手法として広く適応されている。しかし、半減期が約 30 年のストロンチウム 90 において、環境レベルの低い検出下限値が求められる試料では、質量分析法は不利とされ、放射化学分析が有利とされていた。福島第一原発事故を機に質量分析計を用いたストロンチウム 90 分析の研究が進展し、近年目覚ましい発展を遂げている。その結果、供試量は少なく、分析期間も短時間となり、かつ環境レベルの試料にも適応できる分析方法が開発されてきており、分析の目的に応じて選択できる状況となっている。

以下に、質量分析法におけるストロンチウム 90 分析について紹介する。なお、ストロンチウム 90 の表記を ^{90}Sr とする（他の元素も同じ）。

B.1 誘導結合プラズマ質量分析装置によるストロンチウム 90 の定量

誘導結合プラズマ質量分析装置 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: 以下「ICP-MS」という) は誘導結合プラズマ (ICP) で生成したイオンを質量分析部に導入して、その質量数およびイオン強度により定性及び定量を行う装置である。ppb オーダーの低濃度域の定量が可能な分析装置であり、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) と並んで金属元素分析における分析装置として一般的に普及している。なお、検出器には四重極型質量分析計 (Quadrupole mass spectrometer: 以下「QMS」という) が備わっているものが普及しており、 ^{90}Sr 分析における ICP-MS 分析でも検出器には QMS を使用している研究例が大部分を占めている。また、感度の向上のため、ICP-MS/MS を使用している研究例もある。

ここでは ICP-MS はすでに一般的な分析装置となっているため、装置自体の説明は割愛し、ICP-MS を使用した ^{90}Sr 分析法と、標準的な ICP-MS で対応できる水試料中の ^{90}Sr 分析法の概略を紹介する。

環境試料中の ^{90}Sr の ICP-MS 分析において、注意しなければならない点が 2 つある。一つ目が、試料中に含まれる同重体である ^{90}Zr による干渉である。もう一つが、ストロンチウムの安定同位体のうち、存在比が一番高い ^{88}Sr のピークテーリングによるバックグラウンドの増加である。

これらは分析精度の低下と検出下限値の増加とを引き起こし、ICP-MS による ^{90}Sr 分析を困難にしている。

試料中に含まれる同重体である ^{90}Zr による干渉に対しては、4,4'-(5')-di-*t*-butylcyclohexano 18-crown-6 (crown ether) を使用した固相抽出樹脂による化学分離法や、酸素を導入したコリジョン/リアクションセル (以下、「CRC」という。) にて ^{90}Zr を酸化させ、同重体干渉を抑制する方法が開発されてきた。

^{88}Sr のピークテーリングによるバックグラウンドの増加による干渉に関しては、試料中に含まれる ^{88}Sr の量にも左右されるが、土壌試料の場合においては $^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 比が 10^{-9} 未満の試料中の ^{90}Sr の定量は困難であった。しかし、検出部に QMS を 2 台備えた ICP-MS/MS を使用することで、 $^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 比が 5×10^{-12} 程度の土壌試料中の超微量 ^{90}Sr 分析が可能となった。

参考 A にも記載したが、田副らによって迅速分析が可能な CRC-ICP-MS による測定を最適化するため、陽イオン交換樹脂クロマトグラフィーと Sr 樹脂固相抽出法を用いた分析方法の開発が行われた。参考資料 A にて紹介した陽イオン交換樹脂クロマトグラフィーと Sr 樹脂固相抽出法を用いた前処理方法により得られた試料溶液を直接 ICP-MS で測定することができる。なお、前処理工程において、 $^{90}\text{Sr}^+$ は $^{90}\text{Zr}^+$ からの同重体干渉や $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$ と $^{74}\text{Se}^{16}\text{O}^+$ からの多原子干渉の原因となる元素を除去することができ、かつ 1 L 程度の試料を 30 mL まで濃縮できる。ただし、前処理工程を行っても、安定 Sr (^{88}Sr) が多い試料の場合には ^{88}Sr のピークテーリングにより ^{90}Sr の感度低下は防ぐことができないため注意が必要である。Ca が多い試料の場合には前処理工程で Sr 回収率の低下がみられる。そのため、この方法は Ca 含有量が 300 mg までの水試料に対して適応でき、 ^{90}Sr の検出下限値は 5 Bq/kg を満たすことができる。

柳澤らにより、オンライン固相抽出-ICP-QMS (以下、「SPE-ICP-QMS」という) に同位体希釈法 (Isotope Dilution 法) (以下、「ID 法」という) を組み合わせた方法が開発された。通常、上記の研究のように、 ^{90}Sr の定量にはまず試料中の ^{90}Sr と ^{88}Sr の強度比を求め、 ^{88}Sr の検量線を作成し、試料中の ^{88}Sr を定量することによって、 ^{90}Sr を定量するといった方法が主要な方法であった。しかし、検量線法の場合、検量線溶液と測定試料とのマトリックス組成のばらつきや、長時間測定を行う際のシグナルドリフトにより、定量結果が影響を受けるといった問題があった。

今までに開発された SPE-ICP-QMS に ID 法を組み合わせることにより、それらの問題を解消することができた。ID 法では試料に ^{86}Sr をスパイクし、その試料を測定し、Sr 同位体比を測定する同位体希釈法の原理に基づく式により ^{88}Sr を算出した。 ^{90}Sr は検量線法と同様に $^{88}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ の強度比から定量した。すなわち、ID 法を用いることにより、検量線の作製と測定が不要になり、分析工程が大幅に短時間化できるといった有効性もある。また、使用している装置が SPE-ICP-QMS であり、装置に Sr を単離する固相抽出カラムが備わっている装置であるため、水試料であれば ^{86}Sr をスパイクし、装置に導入することで ^{90}Sr の定量ができることとなる。なお、Zr の干渉は前述の通り、固相抽出カラムでの分離、測定器に備わっている CRC にて干渉を抑制している。

検出下限値は供試料が 10 mL の場合、5.6 Bq/L であり、アバundance感度 ($^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$) は 6×10^{-9} であった。なお、ICP-MS/MS で報告されたアバundance感度は 5×10^{-12} であり、この方法を ICP-MS/MS に適応することで検出下限値の低減が見込めると予測されている。

B.2 TIMS によるストロンチウム 90 の定量

表面電離型質量分析計 (Thermal Ionization Mass Spectrometer : 以下「TIMS」という) は同位体比を測定する装置であり、原子力分野においては核燃料におけるウラン濃縮度分析 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) や、地球化学分野においては年代測定のツール等として、さまざまな金属元素 (イオン化ポテンシャルが 7.5eV から 8 eV 以下) の同位体の測定に使用されている。また、安定ストロンチウム同位体 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) の測定の標準的な分析手法として活用されている。

TIMS の装置構成を大きく区分すると、イオン化部、質量分離部、検出部となる。イオン化には熱イオン化法が用いられ、レニウムやタングステンなどのフィラメントを真空化で通電加熱することにより、フィラメント上に塗布した試料をイオン化する。イオン源は加速電圧 10 kV 程度に維持されており、生成したイオンはイオンビームに収束され、加速され、質量分離部に導入される。なお、フィラメントへの試料の塗布は、1 μL 程度の試料を細さ数 mm のフィラメント上に滴化し塗布する操作のため、技術の習熟が必要である。また塗布後、フィラメント上に試料を焼き付けるための装置も必要である。

質量分離部は扇形の磁場を有し、適切な磁場を選択することでイオンビームを質量電荷比に応じて分離し、検出部に導入する。

検出部には複数個 (6 基もしくは 8 基) のファラデー検出器を有している。測定対象となる質量電荷比のイオンビームは、ファラデー検出器からの微弱な信号をアンプにより増幅し、電気信号として出力する。また、二次電子増倍管検出器 (以下、「SEM 検出器」という) を組み合わせることでより高感度な分析が可能になる。それぞれの検出器で得られた電気信号はデータ解析ソフトウェアにより解析される。なお、 ^{90}Sr 分析においては SEM 検出器を備えた TIMS で測定することが必須となる。

TIMS で ^{90}Sr 分析を行う際の注意すべきポイントについて述べる。ストロンチウムの安定同位体比は ^{88}Sr が約 83 %、 ^{86}Sr が約 10 %、 ^{87}Sr が約 7 %となっている。放射性同位体である ^{90}Sr の同位体比は、 ^{90}Sr の存在量、試料中の安定 Sr 量により異なるため、試料により異なることとなる。なお、環境試料中の信頼性の高い ^{90}Sr 分析には、 $^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 比が 1×10^{-8} から 1×10^{-12} の範囲のアバンダンス感度 (存在量感度) が必要となる。なお、アバンダンス感度とは、質量分析計における性能指標数値であり、 ^{90}Sr 分析においては以下の式で表す。

アバンダンス感度

$$= \text{質量数 90 でのイオン強度} / \text{質量数 88 のイオン強度}$$

つまり、多量に存在する ^{88}Sr と、 ^{88}Sr と比較すると圧倒的に存在量の少ない ^{90}Sr を識別する能力を表す数値である。なお、この数値は小さければ小さいほど ^{88}Sr と ^{90}Sr を識別する能力が高いことを表している。

^{90}Sr の測定において、問題点として挙げられるのが、存在量の多い ^{88}Sr の干渉である。 ^{88}Sr のピークがテーリングすることで、 ^{90}Sr が正しく定量できなくなるとともに、検出下限値が高くなる。なお、このピークテーリングは低質量側、高質量側ともに発生し、イオンビームが高真空化に維持された装置内にごく少量残っている気体分子に衝突することで、エネルギーを損失したり、獲得したりすることで発生する散乱に由来する。このイオンビームの散乱により、アバンダ

ンス感度は高くなってしまい、 ^{90}Sr 分析に悪影響を及ぼす。そのため、ピークテーリングを抑制するためには、 ^{90}Sr 用の検出器において、 ^{88}Sr 由来の散乱イオンビームを除去する必要がある。その方法として有効なのが、四重極エネルギーマスフィルター（以下、「RPQ フィルター」という）を SEM 検出器の前段に組み合わせることである。この方法により、 ^{88}Sr ピークテーリングの原因であった散乱イオンビームを除去し、目的である ^{90}Sr の質量電荷比のイオンビームのみを SEM 検出器にて捉えることが可能となり、 ^{88}Sr ピークテーリングの抑制、アバンダンス感度の低下、すなわち好感度分析が可能となった。なお、RPQ フィルターの他にも、エネルギーフィルターには Wide Aperture Retarding Potential Filter（以下、「WARP フィルター」という）もあるが、そちらは ^{90}Sr 分析における ^{88}Sr ピークテーリングの抑制において、低質量側には効果があるが、高質量側に効果はないため、適応することはできない。

次に ^{90}Sr の測定において、問題点として挙げられるのが ^{90}Sr の子孫核種であり、同重体である ^{90}Zr の干渉である。なお、 ^{90}Zr は土壌試料に多く含まれており、 ^{90}Sr を分析するにあたっては、 1×10^8 から 1×10^{11} 程度の除染係数が必要になる。

^{90}Zr の干渉抑制にはいくつかの方法がある。そのうちの 하나가、固相抽出樹脂による Sr と Zr の化学分離である。抽出剤に N,N,N',N'-tetra-n-octyldiglycolamide を使用した固相抽出樹脂や、4,4'-(5')-di-t-butyleyclohexano 18-crown-6 (crown ether) を使用した固相抽出樹脂を組み合わせた化学分離を行うことで、Zr に対して高い除染係数が得られる。また、固相抽出樹脂による測定試料の前処理は、少量の試料量で高感度分析が可能な TIMS と非常に相性が良い。

もう一つの方法として、試料を塗布したフィラメントの加熱温度の制御により Zr のイオン化を抑制することで、干渉を抑制する方法である。この方法では Sr のイオン化ポテンシャル (5.7 eV) が Zr のイオン化ポテンシャル (6.6 eV) よりも低いことを利用し、フィラメントを Sr のみがイオン化する温度にて加熱することにより、Zr のイオン化と干渉を大幅に抑制する。なお、Sr のイオン化温度は 1380 °C 以下であり、Zr のイオン化温度は 1600 °C 以下である。そのため、フィラメントの加熱温度を 1500 °C 付近から 1650 °C に調整することで、イオン化の過程で Zr の干渉を抑制することが可能となる。

ここまでに TIMS による ^{90}Sr 分析における注意点を挙げたが、それらに気を使い、なおかつ TIMS に関する試料作製や装置の測定条件の設定などの技術の習熟が十分に達成できた場合、環境試料中の ^{90}Sr の定量が可能となり、近年の研究においても成功例が報告されている。

Kavasi らによって IAEA 技能試験において、TIMS によって得られた値を報告し、良好な評価が得られており、TIMS での ^{90}Sr 分析が妥当性のある分析法であることが証明された。

近年さらに研究が進み、青木らによって TIMS により極少量のサンプルから超微量の ^{90}Sr を計測する技術を開発された。その方法においては、ID 法とトータルエバポレーション法 (Total Evaporation) (以下、TE という) を組み合わせた ID-TE-TIMS が使用され、TIMS のみで ^{90}Sr の定量が行えることが大きな特徴となっており、前述したさまざまな干渉に対する対策 (フィラメント加熱温度の制御や RPQ フィルターの組み込み) を実施した上でさらに、地道な暗電流の観測により補正式を導き出し、その補正式を利用し SEM 検出器の暗電流補正を行うことによって、0 から 300 mg/L の安定 Sr 中 9.8×10^{-19} g ($5.0 \mu\text{Bq}$) の ^{90}Sr の定量に成功した。なお、検出下限は

1 μL 試料中の安定 Sr 濃度に依存するが、 6.15×10^{-20} から 3.90×10^{-19} g (0.31 から 1.95 μBq) の範囲であった。

なお、この方法においては添加回収試験や公定法（放射化学分析）との比較分析による妥当性確認が行われているが、双方良好な結果が得られており、信頼性の高い分析方法であることが示されている。また、供試量が少なく放射化学分析では対応できないという理由から、必要ではあるが実施されていなかった ^{90}Sr 生態蓄積調査のための試料についても分析が実施され、ネズミの歯の ^{90}Sr 分析にも成功している。このことは、TIMS による ^{90}Sr 分析法が、内部被曝の程度を評価・把握するために必要な微量試料の測定において、 ^{90}Sr を測定するための強力なツールとなることを表している。

以上のことから、放射化学分析では供試量を増やすことで低い下限値を満たすことが可能であるが、そもそも試料量の少ない生体試料中の ^{90}Sr 分析には対応しきれていなかった。TIMS による ^{90}Sr 分析は分析者の技術の習熟が必要な高難易度な分析手法ではあるが、極少量 (1 μL) の測定試料に対して高感度な ^{90}Sr 分析を可能とすることができる現時点では唯一の分析法である。

参考C シュウ酸塩法

放射性ストロンチウム分析法には、分析試料中のストロンチウムとカルシウムを分離する方法の違いによりイオン交換法及び発煙硝酸法があり、本測定法においても主たる分析法として記載されている。この他に、分析中でカルシウムを分離・除去しない分析方法として「シュウ酸塩法」がある。

シュウ酸塩法は、シュウ酸塩に対する溶解度の差を利用して多くの陽イオン金属からストロンチウムを分離する方法であり、カルシウムを分離除去しないので簡便ではある反面、イオン交換法等に比べて使用する器具の容量が大きく、煩雑な分析操作がある等のデメリットがある。また、シュウ酸塩法ではカルシウムを除去しないため、炭酸ストロンチウムの生成が必要となるストロンチウム 89 の測定ができず、分析対象核種はストロンチウム 90 のみとなる。

シュウ酸塩法はストロンチウム 90 を簡便に分析する手法として開発され、これまでの本測定法においては主たる分析法の一つとして記載されていたが、現在では、地方自治体や事業者等が実施する環境放射線モニタリングにおける放射性ストロンチウムの一般的な分析方法ではなくなっている。そのような現状に鑑み、本測定法においては主たる分析法には含めないが、従来からの分析方法の一つとして一部の試料の分析方法を参考として紹介する。

C.1 分析操作

各種環境試料におけるシュウ酸塩法の分析操作については、分析の前段階である試料の濃縮や酸分解、酸抽出から炭酸塩沈殿を生成するまでは、基本的にイオン交換法と同様である。ただし、添加するストロンチウム担体は全ての試料でストロンチウム担体溶液（100 mgSr/mL）を正確に 10 mL を加えることとする。

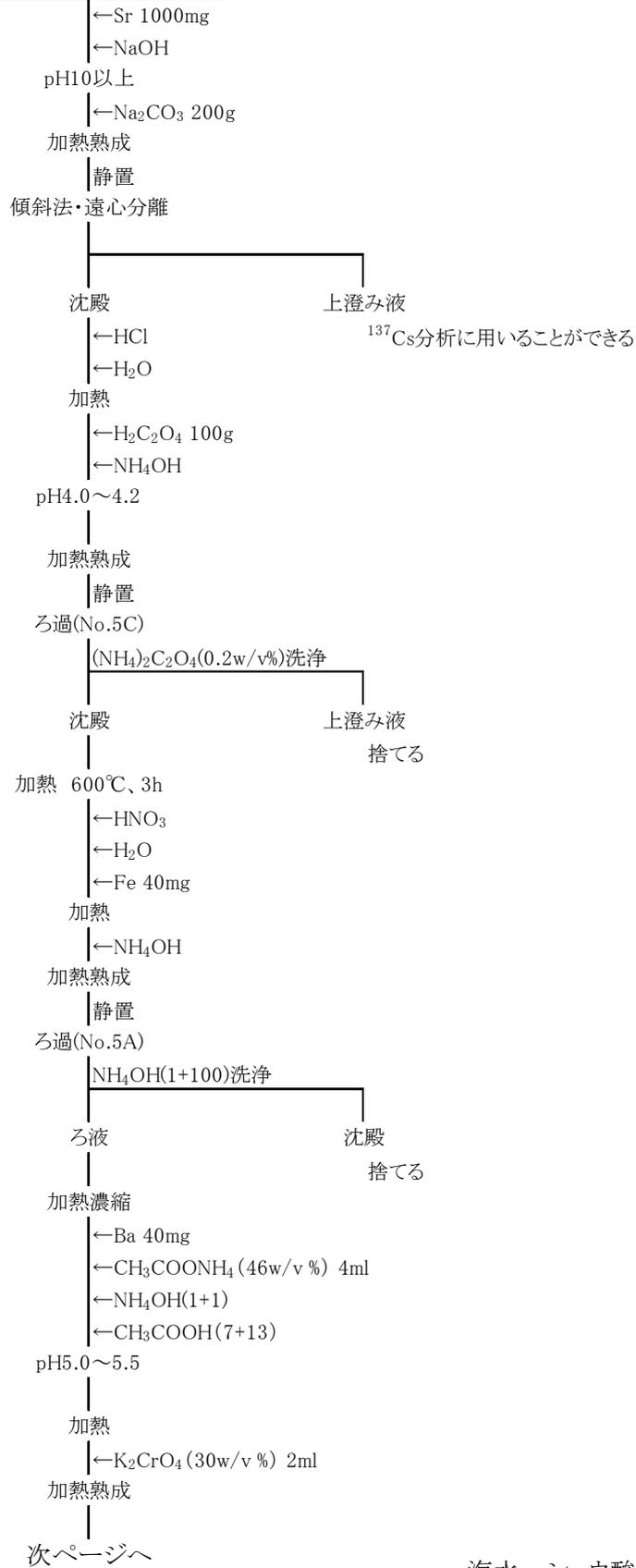
以下に、降下物試料の化学分離操作を示す。なお、回収率算出のためのストロンチウムの定量方法は第 2 章の 2.1.4 を、ストロンチウム 90 の定量方法についてはシュウ酸イットリウム沈殿法とし、8.2.2 を参照する。

- 1) 2.1.3 (c) 5) までに同じ。ただし、添加するストロンチウム担体はストロンチウム担体溶液（100 mgSr/mL）を正確に 10 mL 加えることに注意する。
- 2) 沈殿を塩酸（1+1）に溶解し、1L ビーカーに移し、水を加えて約 700 mL とする。約 80 °C に加熱しシュウ酸 10 g を加え、アンモニア水（1+1）で pH 4.0~4.2（BCG 溶液、黄色→青緑色）に調整する。数時間加熱して沈殿を熟成し、放冷し沈殿が完全に沈降するまで静置する。
- 3) 上澄み液の大部分を傾斜法で除き、ブフナー漏斗とろ紙（No. 5C）を用いて沈殿を吸引ろ別し、シュウ酸アンモニウム溶液（0.2 W/V%）50mL を 3 回に分けて洗浄する。ろ紙ごと沈殿を蒸発皿（磁製、直径約 10 cm）に移し、乾燥した後 600 °C で 3 時間加熱する。
- 4) 試料を 500 mL ビーカーに移し、硝酸に溶解し、水を加えて約 200 mL とする。
- 5) 塩化鉄（Ⅲ）溶液（5 mgFe/mL）2 mL を加え、加熱して二酸化炭素を追い出す。アンモニア水を少しずつ加え、pH 約 8 として水酸化鉄（Ⅲ）を沈殿させる。さらに、約 5 分間加熱し、沈殿を熟成する。

- 6)ろ紙 (No. 5A) を用いてすみやかにろ過し、沈殿をアンモニア水 (1+100) で洗浄する。ろ液と洗液を 300 mL ビーカーに受け、沈殿は捨てる。
- 7)溶液を加熱し、約 100 mL に蒸発濃縮する。バリウム担体溶液 (10 mgBa/mL) 2mL 及び酢酸アンモニウム溶液 (46 W/V%) 2 mL を加え、次にアンモニア水 (1+1) 及び酢酸 (7+13) を用いて pH5.0~5.5 に調整する。
- 8)約 60 °C に加熱しクロム酸カリウム溶液 (30 W/V%) 1 mL を加え、さらに加熱を続けて沈殿を熟成した後、約 1 時間室温で放置する。
- 9)ろ紙 (No. 5C) を用いて黄色のクロム酸バリウムの沈殿をろ別し、沈殿を酢酸アンモニウム溶液 (0.6 W/V%) で洗浄する。ろ液と洗液を 1 L ビーカーに受け、沈殿は捨てる。
- 10)水酸化ナトリウム 4 g を加えて pH 約 10 とし、次に炭酸アンモニウム 40 g を加えてから 30 分間加熱し、白色の炭酸塩を沈殿させる。
- 11)ガラスフィルター (25G4) を用いて沈殿を吸引ろ別し、炭酸アンモニウム溶液 (1 W/V%) で洗浄する。沈殿を硝酸 (1+1) に溶解し、ガラスフィルターを水で 3 回洗浄する。ろ液と洗液を合わせ、加熱濃縮して液量を約 100 mL とする。
- 12)塩化鉄 (Ⅲ) 溶液 (5 mgFe/mL) 2 mL、ランタン担体溶液 (10 mgLa/ml) 0.5 mL 及びイットリウム担体溶液 (10 mgY/mL) 0.5 mL を加え、加熱して二酸化炭素を追い出す。アンモニア水を少しずつ加え、pH 約 8 として水酸化鉄 (Ⅲ) を沈殿させる。さらに、約 10 分間加熱し、沈殿を熟成する。
- 13)ろ紙 (No. 5A) を用いてすみやかにろ過し (このときの日時を「スカベンジング日時」として記録する)、沈殿をアンモニア水 (1+100) で洗浄する。ろ液と洗液を 500 mL ビーカーに受け、沈殿は捨てる。
- 14)加熱してアンモニアを追い出す。硝酸 7 mL を加え、250 mL メスフラスコに移し、水を標線まで加える。2 週間以上放置する。
- 15)このメスフラスコから正確に 0.5 mL を分取してストロンチウムを定量し、ストロンチウムの回収率を求める。

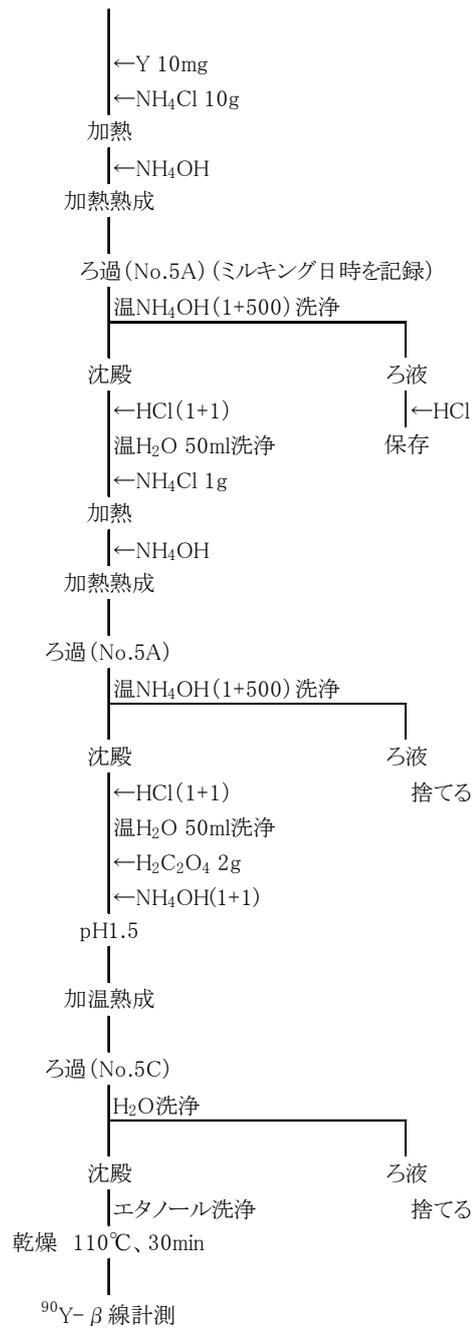
また、海水及び土壌については、以下にフロー図で示す。

海水 (20L)

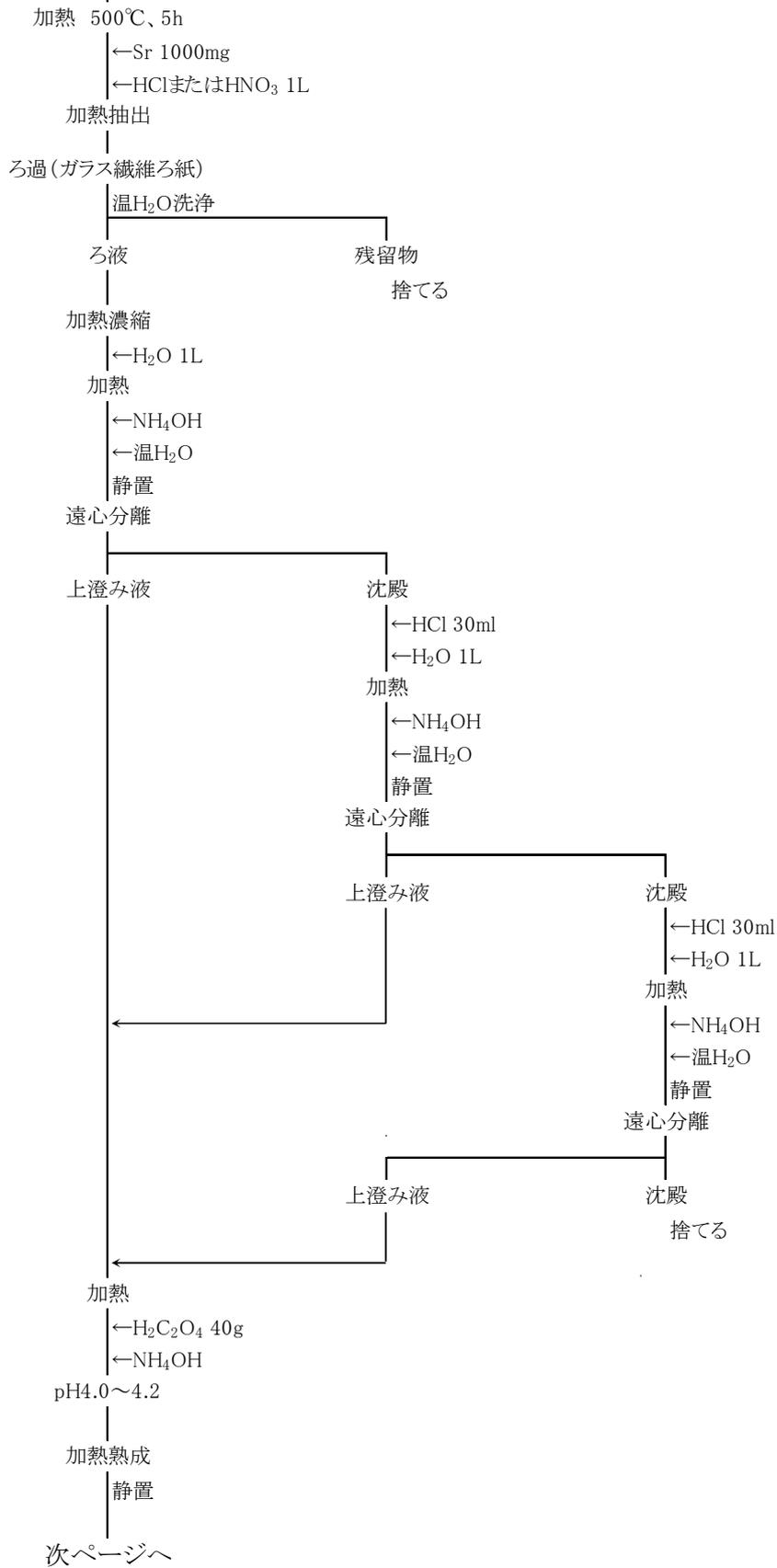


海水—シュウ酸塩法 (1/3)

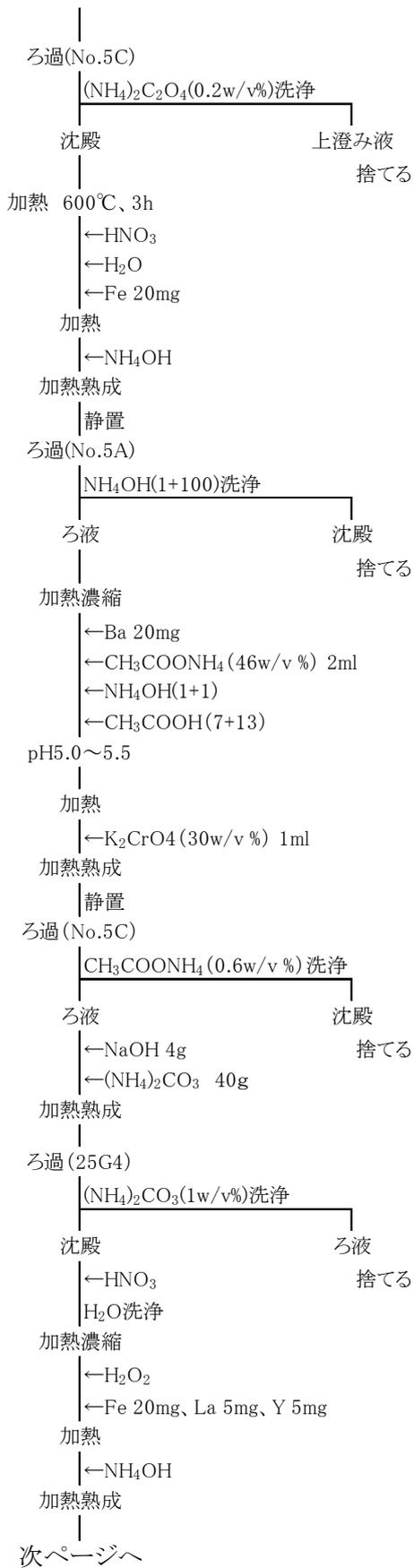


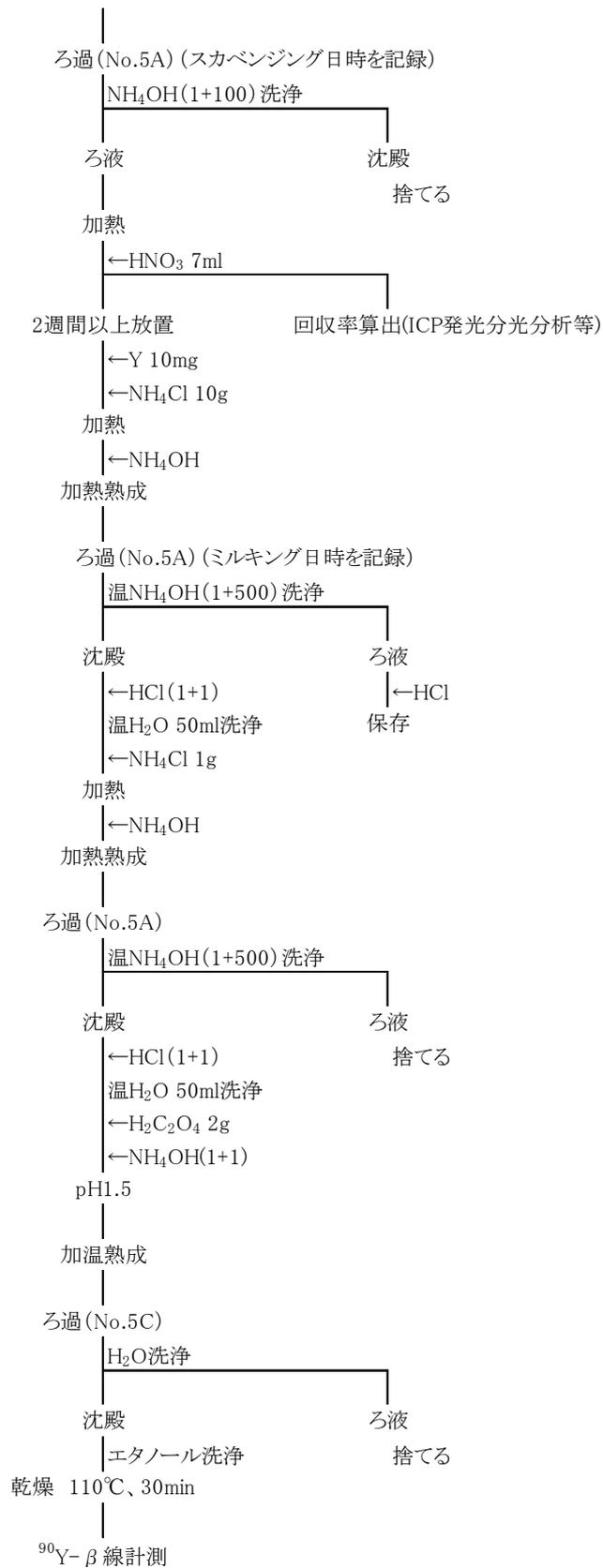


土壌(100g乾土)



土壌-シュウ酸塩法 (1/3)





付 録

付録1 ストロンチウム 90 等の核データと壊変図

放射能計算に使用する核データは信頼ある核データ集から核データを抽出し、分析結果とともに使用した核データを付記することが望ましい。

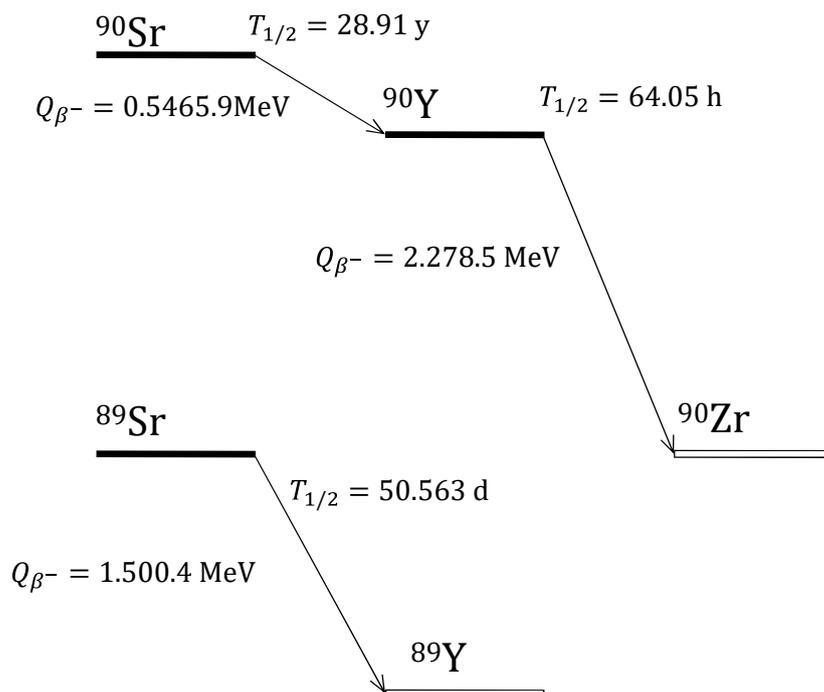
本測定法では、米国 NNDC (National Nuclear Data Center) が管理している ENSDF (Evaluated Nuclear Structure Data File) より取得したストロンチウム 89、ストロンチウム 90 及びイットリウム 90 の核データを付表 1.1 に示す。併せて、ストロンチウム 89 及びストロンチウム 90 の壊変図を付図 1.1 に示す。

付表 1.1 核データ

核種	半減期	β 線最大エネルギー (MeV)	壊変様式 (放出割合(%))
ストロンチウム 89	50.563 \pm 0.0025 日	1.5004 \pm 0.24	β^- (100)
ストロンチウム 90	28.91 \pm 0.03 年	0.5459 \pm 0.14	β^- (100)
イットリウム 90	64.05 \pm 0.05 時間	2.2785 \pm 0.16	β^- (100)

※1 核データの出典は、ENSDF (2023 年 10 月時点) である。

※2 半減期及び β 線最大エネルギーは不確かさとともに記載した。



付図 1.1 ストロンチウム 89 及びストロンチウム 90 の壊変様式

付録2 用語の解説

用語	説明
イオン交換樹脂	イオン交換基を持つ不溶性の合成樹脂で、試料溶液の化学的性質により、その溶液中の金属イオンがイオン交換樹脂に強く付いたり、離れたりする性質を利用して化学分離に用いられる。
イットリウム 90	ストロンチウム 90 の β^- 壊変により生成する放射性核種で、 β 線のみを放出する放射性同位体である。 β^- 壊変によりジルコニウム 90 になり、その半減期は 64.10 時間、 β 線の最大エネルギーは 2.28 MeV である。
計数率	単位時間当たりの計数値。通常は cpm (1 分当たりの計数値) または cps (1 秒当たりの計数値) で示す。
決定しきい値	ISO11929 による検出下限値算出の際、第 1 種の過誤 (バックグラウンド測定において物理的影響が存在すると誤って判断する) となる確率を α と決めた時のバックグラウンド分布における境界値。
原子吸光分析法	AAS (Atomic Absorption Spectrometry) とも略され、測定試料をフレーム中に噴霧するか、黒鉛炉内で加熱して測定元素を原子化し、これに測定元素特有の波長の光を透過させると基底状態の原子が光を吸収して励起状態に遷移する。この光の吸収度合 (吸光度) から元素濃度を測定する方法。
検出下限値	検出できる最小量。検出下限値の算出方法は Kaiser 法、ISO11929 (Currie 法)、Copper 法がある。
コンディショニング	測定または分析操作等に際して装置、試薬、条件などをあらかじめ最適の状態に整えること。ここでは、イオン交換樹脂中の不純物除去などの目的で、その使用前に行う一種の前処理のことをいう。
最良推定値	統計上最も確率が高い値を数式的に算出した推定値。
スカベンジング	掃除する、不要物を除去する等の意味があり、化学分析においては不要な元素を分離・除去する操作を指す。分離・除去するために加えられる担体をスカベンジャーという。
ストロンチウム	ストロンチウムには 4 つの安定同位体 (質量数 84、86、87 及び 88) と 20 以上の放射性同位体が存在する。環境放射線モニタリング上で最も重要な放射性同位体はストロンチウム 89 及びストロンチウム 90 である。これらは原子炉の運転や核実験等によるウランやプルトニウムの核分裂によって生成する。
ストロンチウム 89 ストロンチウム 90	両核種とも β^- 壊変により β 線を放出する。ストロンチウム 89 は半減期 50.53 日、 β 線の最大エネルギーは 1.495 MeV である。ストロンチウム 90 は半減期 28.74 年、 β 線の最大エネルギーは 0.546 MeV であり、 β 線を放出してイットリウム 90 に壊変する。

用語	説明
	ストロンチウム 90 とイットリウム 90 の放射平衡の関係を利用して、ストロンチウム 90 の定量にはイットリウム 90 の β 線を用いられる。
担体	ごく微量のものを取り扱う場合にそれを付加させるための多量の物質。ここでは、放射性核種を分離したり抽出したりする際に加える安定同位体のこと。
低バックグラウンド 2 π ガスフロー計数 装置	<p>α 線や β 線を効率よく測定できる自動測定装置。検出器の周囲に鉛の遮へい体があり、センターカウンタとガードカウンタの 2 つの検出器で逆同時計数を行い、バックグラウンドを低減化している。</p> <p>検出器は主として GM 計数管が用いられ、その場合にはガスは Q ガスが用いられる。近年では様々な検出器を組み合わせたものや、ガスフローではないタイプの検出器も開発されている。</p>
発煙硝酸	二酸化窒素を含む濃硝酸溶液で、褐色に着色し強く発煙することから発煙硝酸と呼ばれている。通常の硝酸よりも刺激性及び酸化力が極めて強く、危険性が大きいため、取り扱いには特に注意を要する。
半減期	<p>ある基準とする時刻における放射能に対して、放射能が 1/2 になる時間</p> <p>半減期は核種に固有の値であり、短いもので 1 秒よりはるかに短く、長いもので数十億年以上である。半減期を T、経過時間を t、基準時 ($t = 0$) の放射能を A_0 とすると、時間 t における放射能 A は次のように表される。</p> $A = A_0 e^{-\lambda t} \quad \text{または、} \quad A = A_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{t/T}$ <p>なお、$\ln(2) \cong 0.693$ であり、半減期と壊変定数 λ の関係は、$T = \ln(2)/\lambda$ である。</p>
不確かさ	得られた測定結果が統計学上取りうると考えられる変動幅。計数に係わる不確かさ (慣例的には計数誤差)、測定に用いた効率の不確かさや分析に用いた供試量を秤量する不確かさなど、測定値を導入に係わる不確かさを合成する。しかし、不確かさが非常に小さい、見積もりが困難であるなどの理由により、必ずしも全ての不確かさを合成する必要はない。
放射化学分析	試料中の放射性核種を分離・精製した後、その放射能を測定して放射性核種の量を測る分析法。
放射平衡	<p>放射性核種 (親) とその核種が壊変してできた核種 (娘) との放射エネルギーの関係が、時間と共にある割合で変化する状態をいい、両者の半減期の長さによって永続平衡又は過渡平衡がある。</p> <p>ストロンチウム 90 とイットリウム 90 は永続平衡の関係であり、一定時間を経過すると両者の放射エネルギーは等しくなる。</p>

用語	説明
ミルクィング	<p>放射平衡が成立している場合、長い半減期を持つ親核種から短寿命の娘核種を繰り返し分離・抽出する操作。</p> <p>親核種から娘核種を分離しても、親核種から再び娘核種が生成するので、ある時間を経過させることによって何回でも繰り返し娘核種を分離・抽出することができる。乳牛から搾乳する操作と同様な操作であることからミルクィングと呼ばれている。</p>
誘導結合プラズマ発光分光分析法	<p>ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) 又は ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) と略され、高周波誘導結合プラズマ (ICP) を光源とする発光分光分析法である。</p> <p>試料溶液を霧状にしてアルゴンプラズマに導入し、励起された元素が基底状態に戻る際に放出される光を分光して、波長から元素の定性を、発光強度から定量を行う。</p>
溶離	<p>いくつかの化合物が含まれる溶液中から、それぞれの化合物を分離する操作。ここでは目的とした成分をカラムから溶出する操作のことをいう。</p>
溶離曲線	<p>カラムによって溶離された物質について、横軸に溶出した溶媒の量、縦軸に溶離される化合物 (またはイオン) の濃度をプロットした曲線。2 つ以上の化合物 (またはイオン) が十分に分離されているかどうかを判断する際に用いられる。</p>
β^- 壊変	<p>ある核種が電子 (β^-) を放出して異なる核種に変わる現象。核種の質量数は変わらないが、原子番号が 1 増える。</p> <p>放出される電子のエネルギーは、ある範囲にわたって連続的に分布している。</p>
β 線	<p>放射線の一種で、β壊変の際に原子核から放出される高速の電子のこと。負の電荷を持つ β^-線と正の電荷を持つ β^+線の 2 種類がある。</p> <p>エネルギー分布は、0 から核種固有の最大エネルギーまでの連続分布である。</p>
E_n スコア	<p>試験所の技能の評価方法の一つ。以下の式で表される。絶対値が 1 以下であれば満足なパフォーマンスであるといえる。</p> $E_n = \frac{\text{分析値}_{lab} - \text{分析値}_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$ <p>U_{lab} : 参加試験所の拡張不確かさ (包含係数 $k=2$)</p> <p>U_{ref} : 参照試験所、または付与値の拡張不確かさ (包含係数 $k=2$)</p>
Q ガス	<p>ヘリウム (99 %) とイソブタン (1 %) の混合ガス。</p>

付録3 クロスチェック分析結果等

昭和58年の3訂の際に行われたクロスチェック分析結果（放射能の単位を pCi から Bq に変換）及び平成15年の4訂で改善したイオン交換法の実証試験結果を示す。

1. クロスチェック分析結果(昭和58年3訂より)

1.1 クロスチェック用試料

- (1) 海 水：太平洋岸で採取した海水約115Lに、採水直後硝酸580mlを加え、分析室で20 Bqのストロンチウム90を加え、プロペラ式かくはん機で約2時間かき混ぜた後、20 Lずつに分けて各機関に配付した。
- (2) 土 壤：3地点で採取した土壌3種を約105℃で乾燥したのち粉碎し、297 μmのふるいでふるい分け、それぞれVブレンダーで十分混合し、100 gまたは200 gに分けて各機関に配付した。
- (3) スキムミルク：市販品1袋(25 kg)を購入し、電気炉を用いて500℃で灰化し、生じた灰を粉碎後、Vブレンダーで十分混合し、50 gずつに分けて各機関に配付した。

1.2 参加分析機関

青山学院大学理工学部
茨城県公害技術センター
運輸省海上保安庁水路部(現国土交通省海上保安庁海洋情報部)
静岡県環境放射線監視センター
動力炉・核燃料開発事業団東海事業所(現核燃料サイクル開発機構東海事業所)
日本原子力研究所東海研究所
(財)日本分析センター(現(公財)日本分析センター)
農林水産省畜産試験場(現独立行政法人農業技術研究機構畜産草地研究所)

1.3 分析結果

測定値の誤差(±)は統計誤差(標準偏差)である。

(1) 海水

分析方法	分析機関	供試量	⁹⁰ Sr 分析値(Bq/L)
発煙硝酸法	g	5L	0.15±0.011, 0.17±0.011
シュウ酸塩法	b	10L	0.17±0.004, 0.17±0.004
	e	10L	0.17±0.007
	g	10L	0.15±0.004

*統計誤差(標準偏差)を考慮すれば各測定値には特に棄却すべき値は含まれていない。

(2) 土壌

分析方法	分析機 関	供試 量	⁹⁰ Sr 分析値 (Bq/kg)		
			試料 A	試料 B	試料 C
発煙硝酸法	g	100g	5.9±0.26	2.6±0.19	1.0 ±0.15
			5.5±0.26	2.7±0.19	1.0 ±0.15
			5.7±0.26	2.6±0.19	1.0 ±0.15
イオン交換法	a	100g	4.6±0.33	3.1±0.22	1.0 ±0.15
	b	100g			1.1 ±0.07 1.1 ±0.07
	g	100g	5.8±0.26	2.4±0.19	0.96±0.15
シュウ酸塩法	b	100g	5.9±0.19	3.0±0.15	0.96±0.07
			6.0±0.19	2.8±0.11	1.1 ±0.07
	e	100g	5.5±0.52	2.7±0.33	0.96±0.26

測定値の数が少なく、繰り返し測定値も少ないが、統計誤差(標準偏差)の3倍(3σ)を考慮すれば、特に棄却すべき値もないので分析方法ごとにまとめると次表のようになる。

	統計項目	試料 A	試料 B	試料 C	
発煙硝酸法	n=3	\bar{x}	5.7	2.6	1.0
		σ	0.20	0.06	0.02
		CV (%)	3.6	2.2	2.1
イオン交換法	n=4	\bar{x}			1.0
		σ			0.06
		CV (%)			6.0
シュウ酸塩法	n=3	\bar{x}	5.8	2.8	1.0
		σ	0.25	0.13	0.09
		CV (%)	4.3	4.6	8.4

(3) スキムミルク(灰)

分析方法	分析機関	供試量	⁹⁰ Sr (Bq/g 灰)	平均値等					
				分析機関別	分析法別				
発煙硝酸法	g	20g	0.019±0.0011	n	4				
			0.019±0.0011	\bar{x}	0.019				
			0.019±0.0011	σ	0.0007				
			0.020±0.0011	CV (%)	3.7				
イオン交換法	b	10g	0.019±0.0011	n	4	n			
			0.020±0.0015	\bar{x}	0.020		13		
			0.019±0.0011	σ	0.0006				
			0.020±0.0015	CV (%)	3.2				
	d	10g	0.020±0.0022	n	5			\bar{x}	
			0.017±0.0019	\bar{x}	0.020				0.020
			0.023±0.0022	σ	0.0021				
			0.019±0.0022	CV (%)	10.6				
	g	10g	0.021±0.0022	σ	0.0017			CV (%)	
			0.019±0.0026	n	4				8.4
			0.023±0.0030	\bar{x}	0.021				
			0.019±0.0019	σ	0.0021				
		0.022±0.0022	CV (%)	9.3					

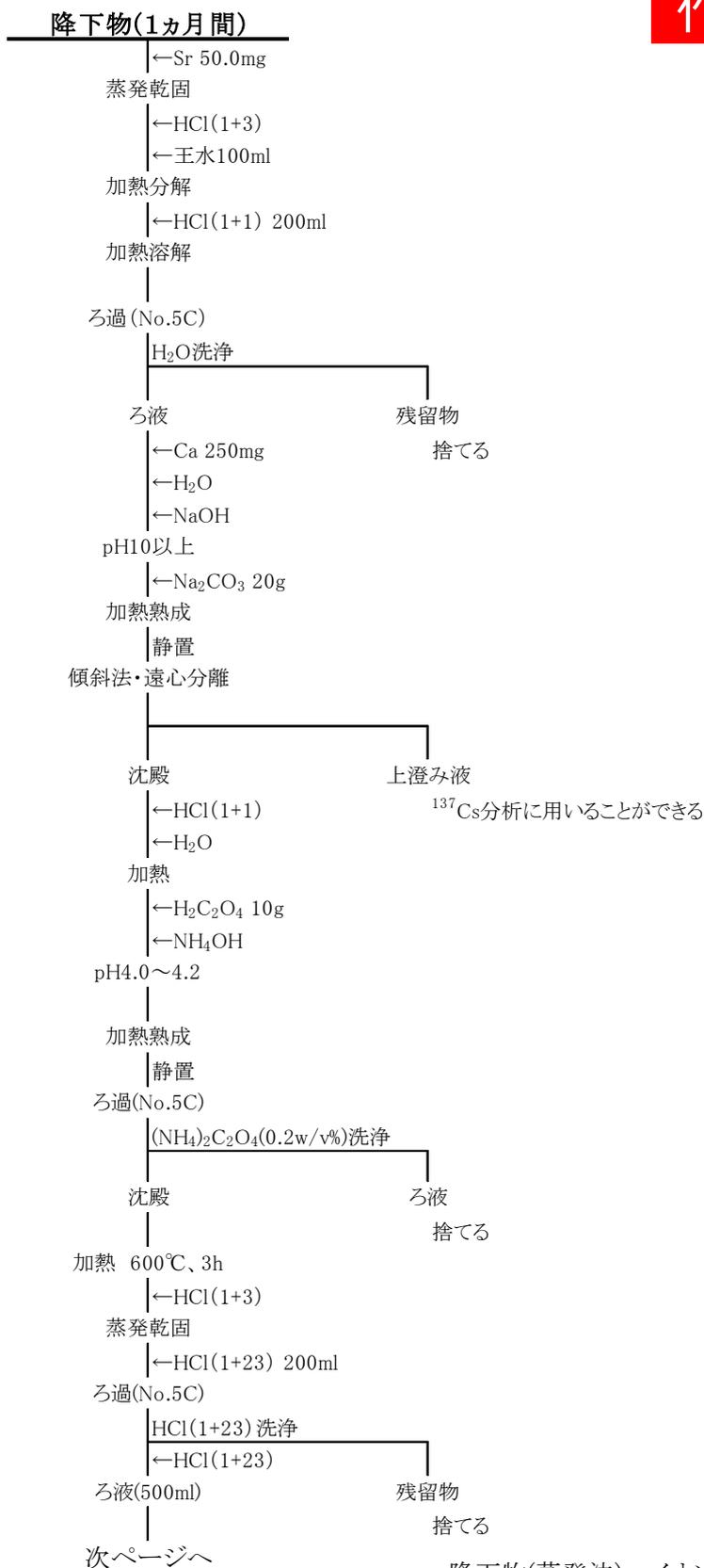
2. 本マニュアルのイオン交換法による Sr-90 の実証試験結果（平成 15 年 4 訂より）

日本分析センターの定常業務で使用されている工程管理用試料（灰試料、土壌試料の 2 種類）中の Sr-90 を分析した。下表に Sr-90 の分析結果を示し、あわせて Sr 回収率及び Sr-90 分析結果を比較するための工程管理用基準値を示す。なお、これらの基準値は従来の発煙硝酸法及びイオン交換法の併用法による分析結果である。また、分析供試量 18.5 g の灰試料を分析したのは、カルシウム 5 g を含む分析試料について得られる Sr 回収率を確認するためである。分析結果は基準値とよく一致した。

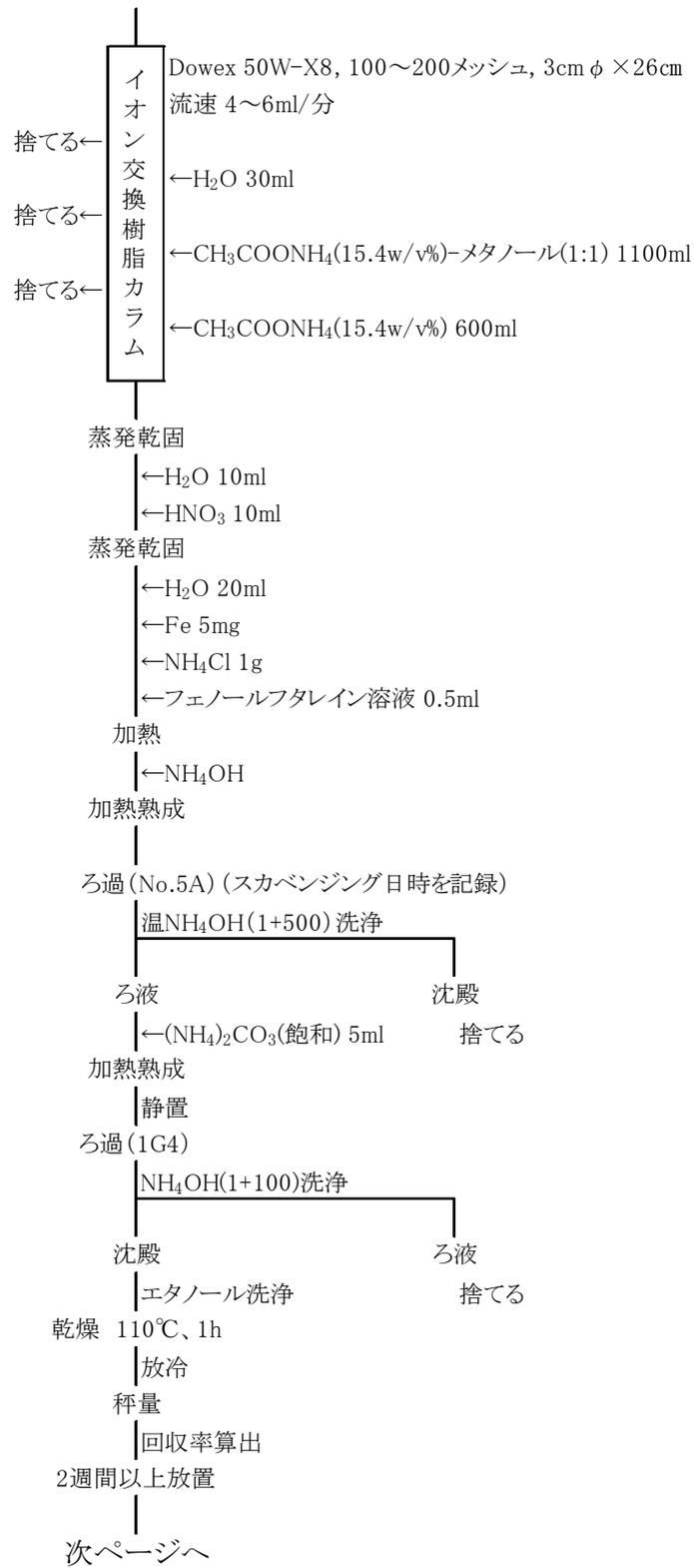
試料	分析供試量 (g)	Sr 回収率 (%)	Sr-90 濃度 (mBq/g 灰または乾土)	
			分析結果	工程管理用基準値
灰	10	97	159±4.6	163±5.0
		98	157±4.6	
		97	164±4.7	
		平均	160±3.6	
	18.5	82	166±3.7	
		86	159±3.5	
		84	160±3.6	
		平均	162±3.8	
土壌	100	90	2.0±0.18	2.1±0.17
		93	2.5±0.20	
		91	2.4±0.20	
		平均	2.3±0.26	

付録4 分析フロー

作成中

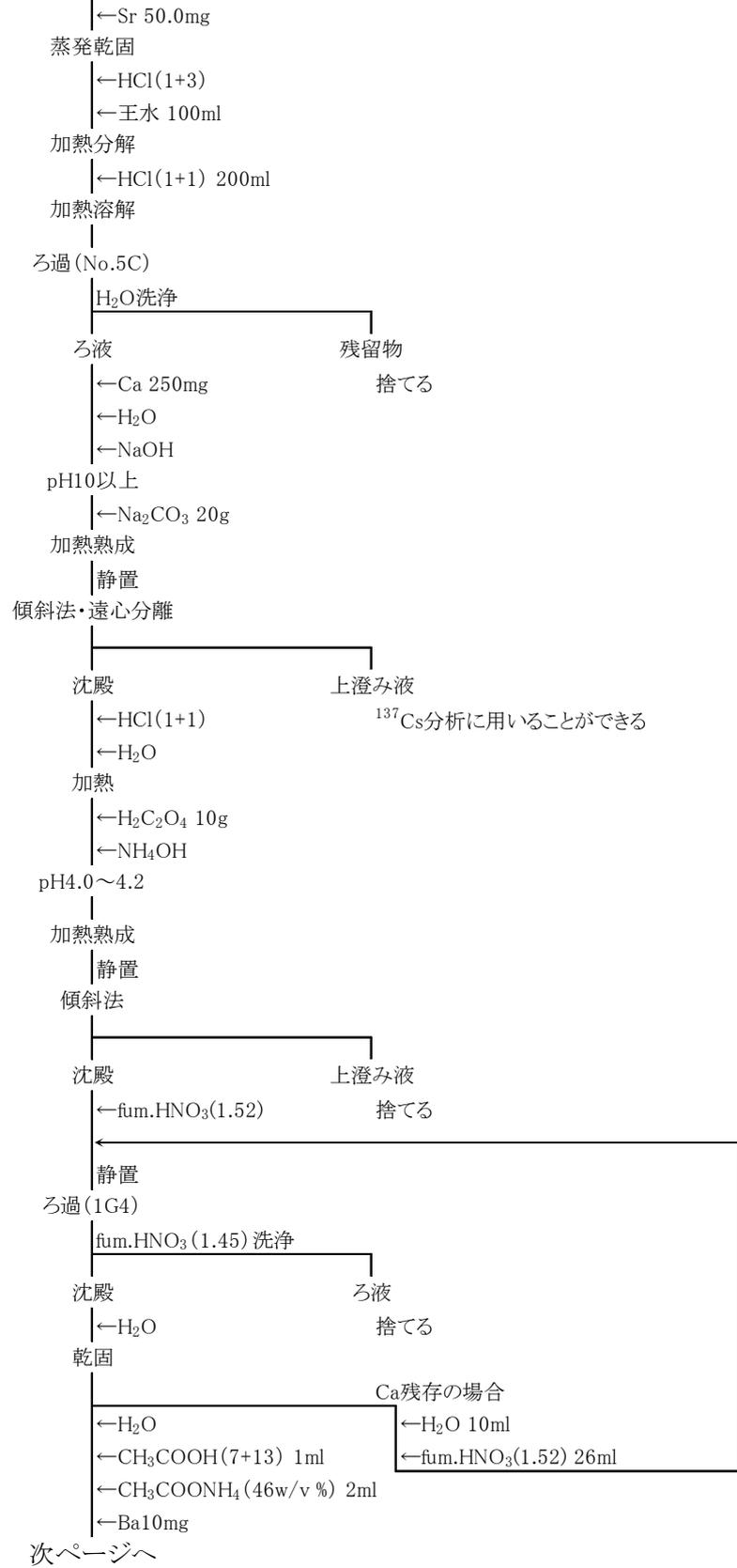


降下物(蒸発法)－イオン交換法 (1/3)



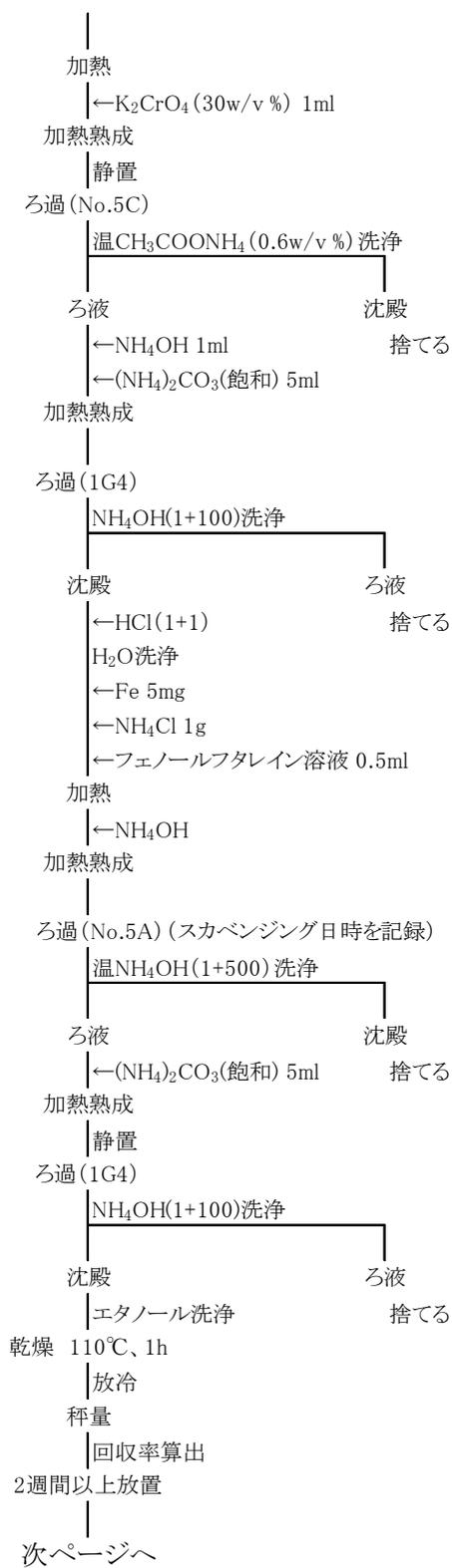
降下物(蒸発法)ーイオン交換法 (2/3)

降下物(1ヵ月間)

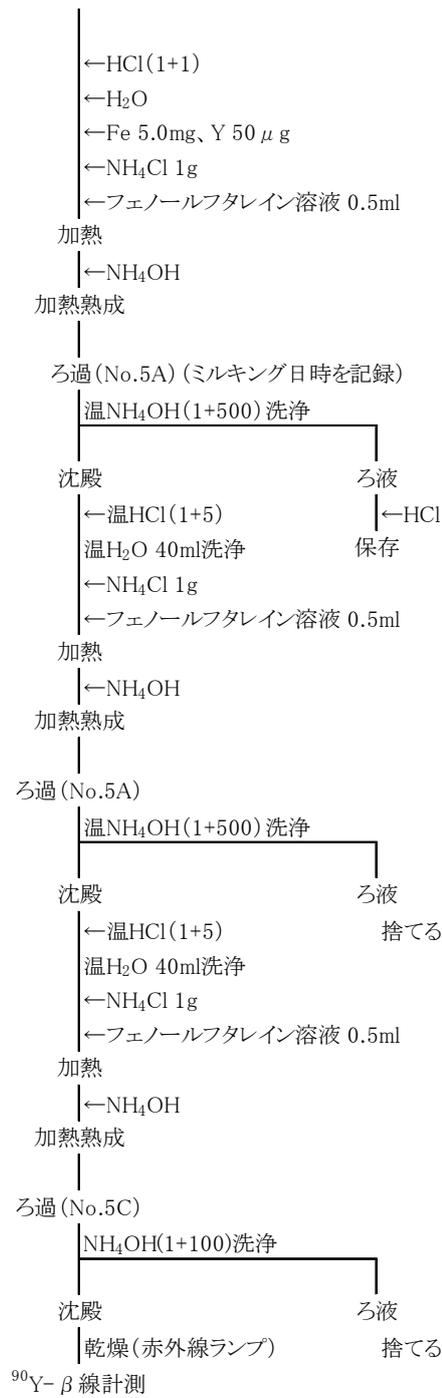


次ページへ

降下物(蒸発法)－発煙硝酸法 (1/3)

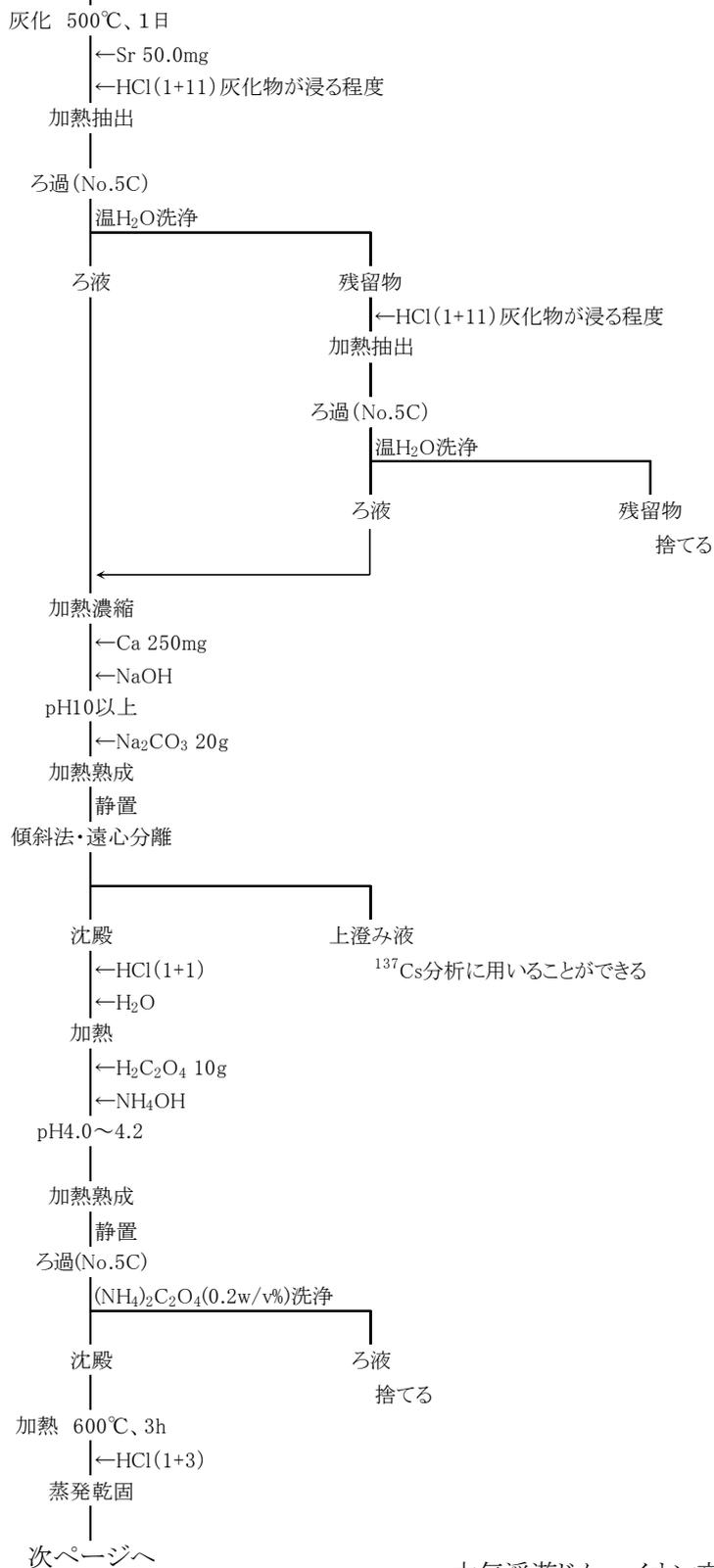


降下物(蒸発法)－発煙硝酸法 (2/3)

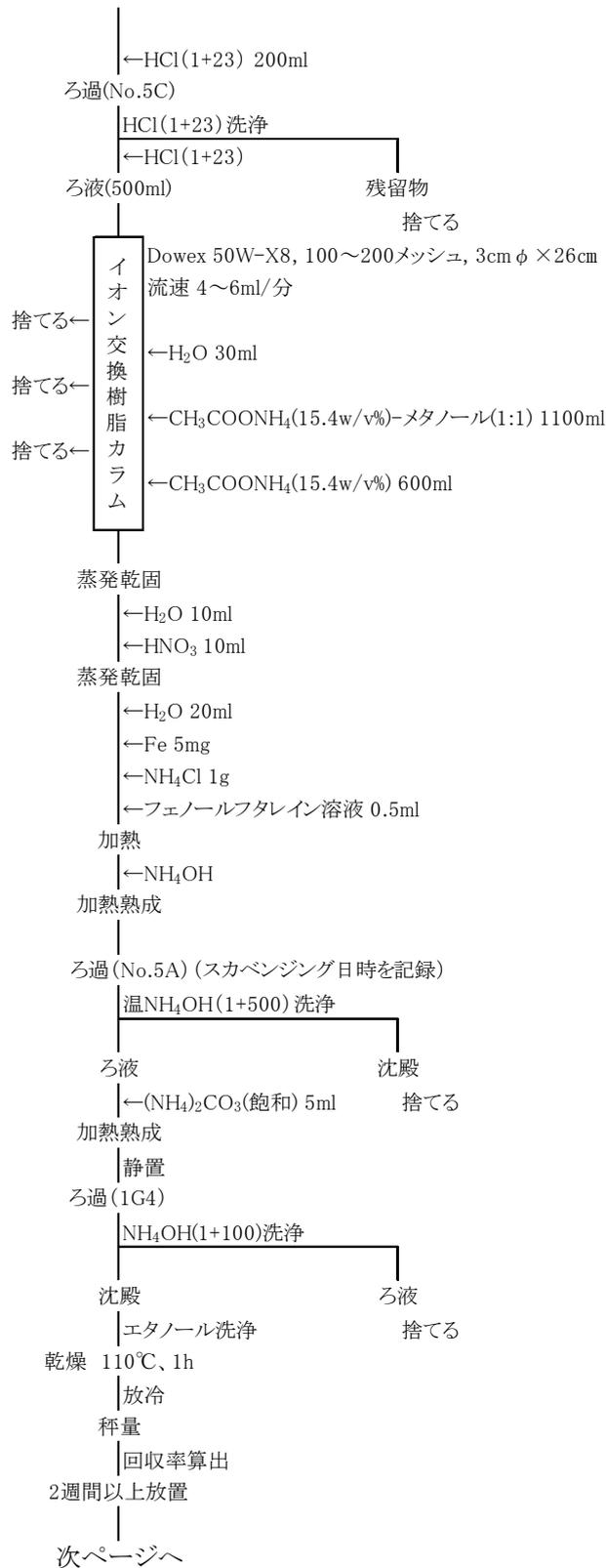


降下物(蒸発法)－発煙硝酸法 (3/3)

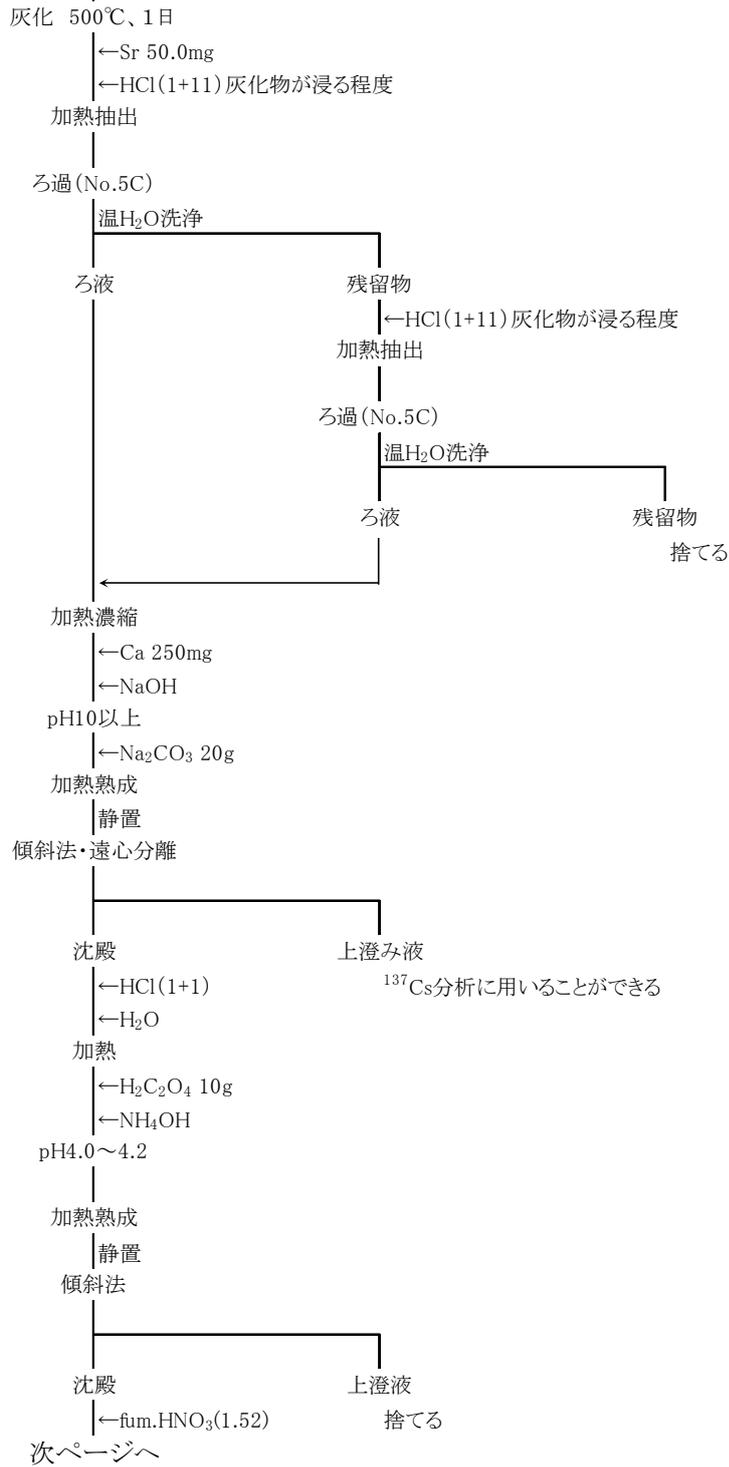
大気浮遊じん

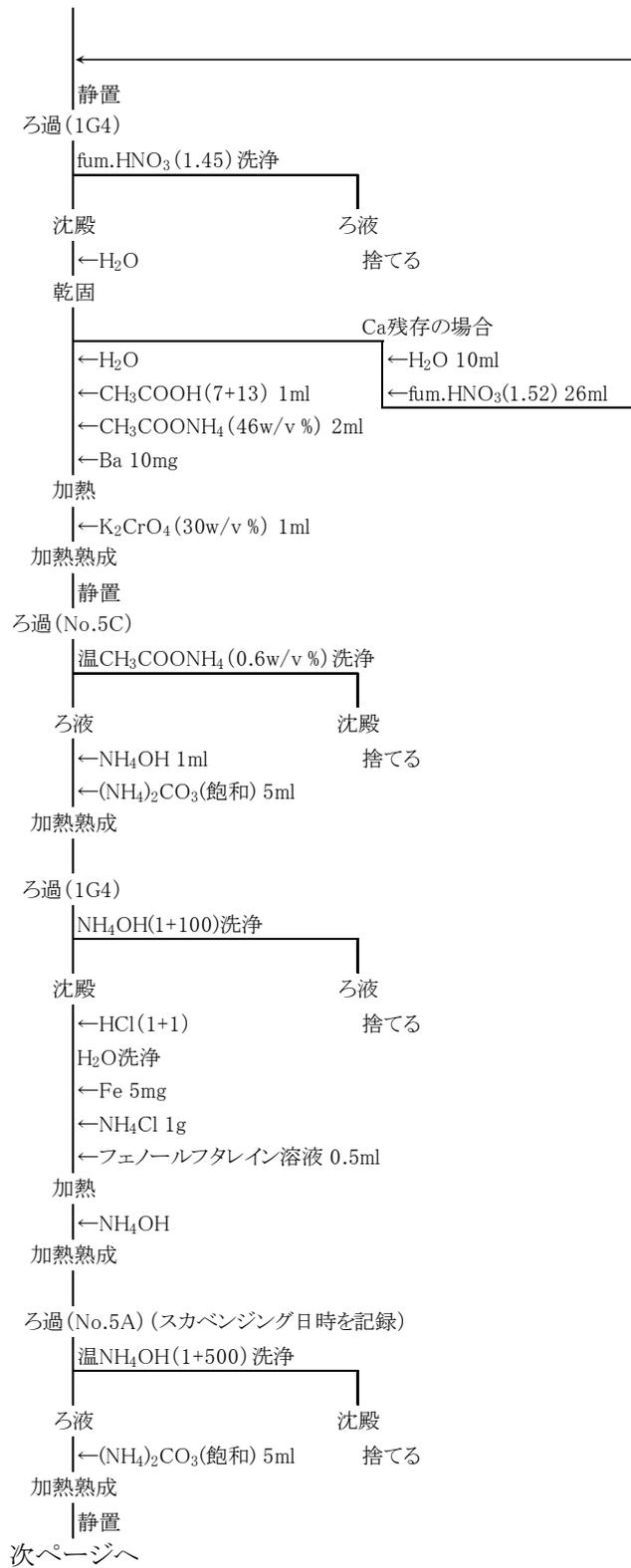


大気浮遊じんーイオン交換法 (1/3)

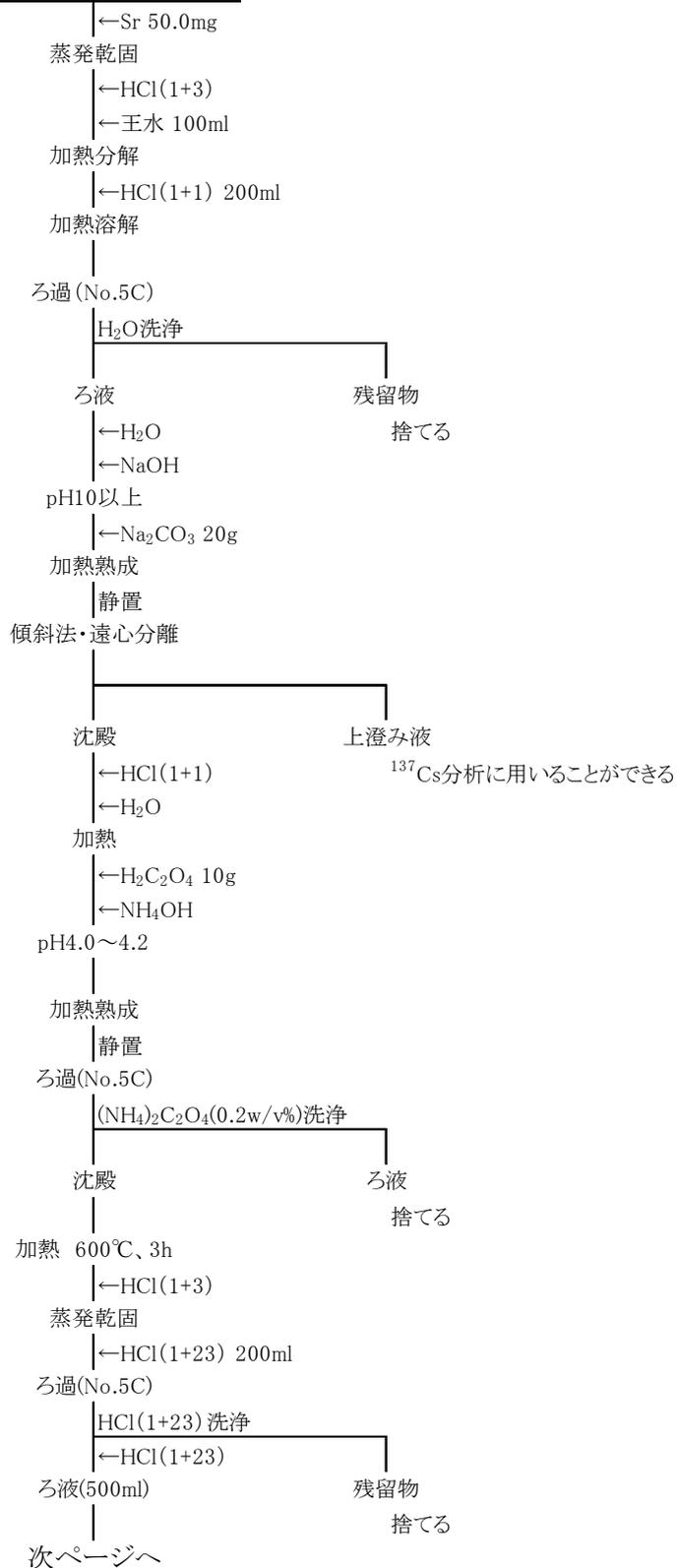


大気浮遊じん

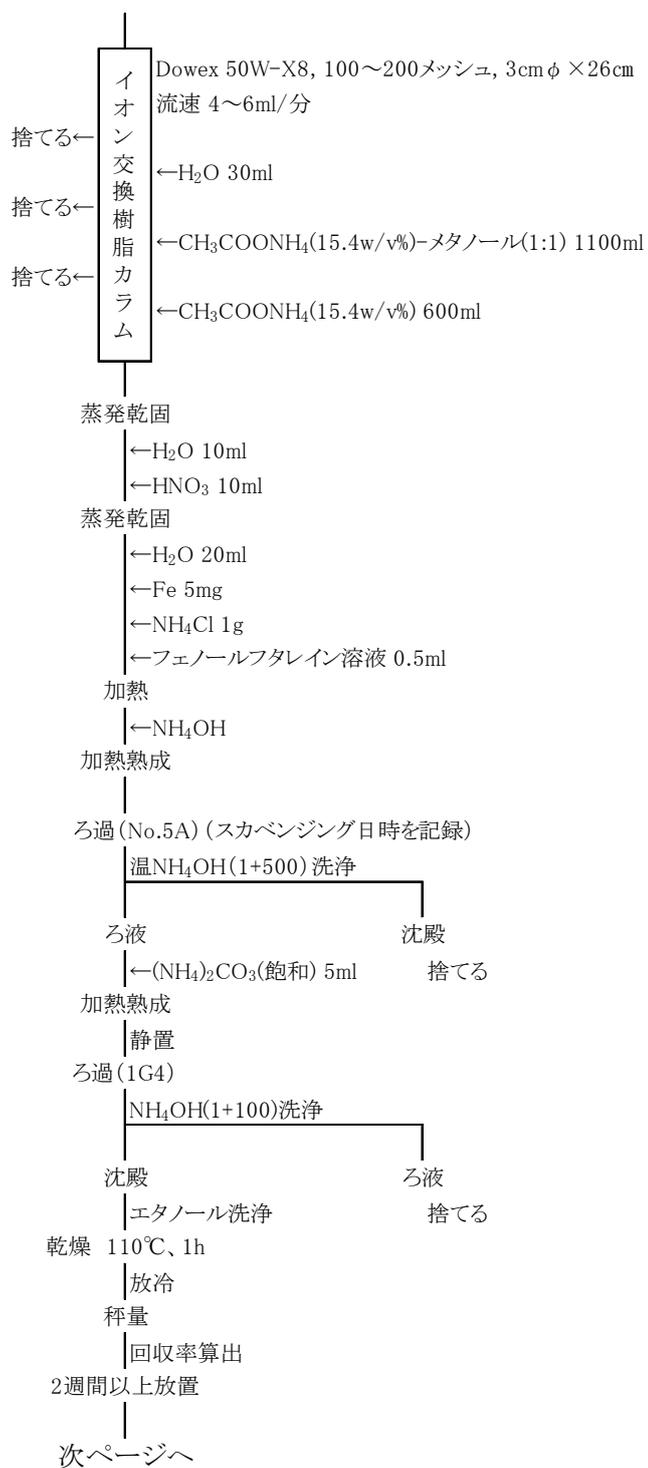




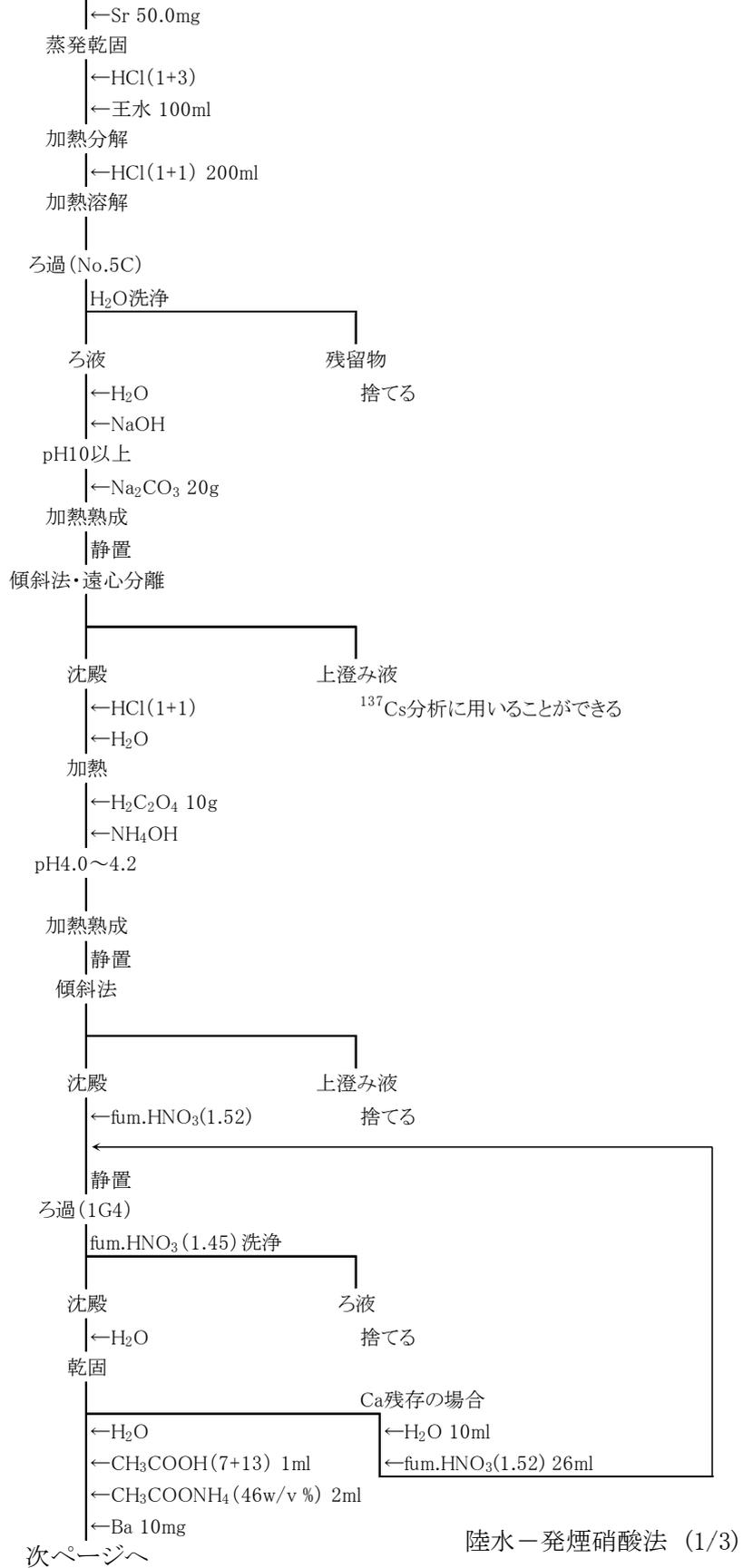
陸水(100L)



陸水ーイオン交換法 (1/3)

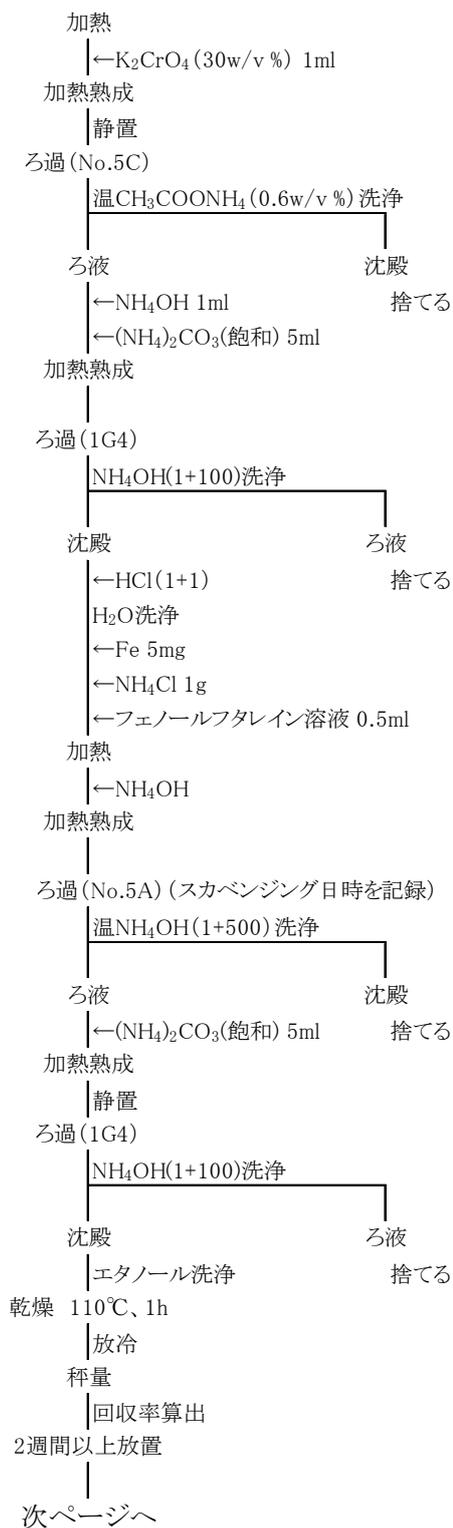


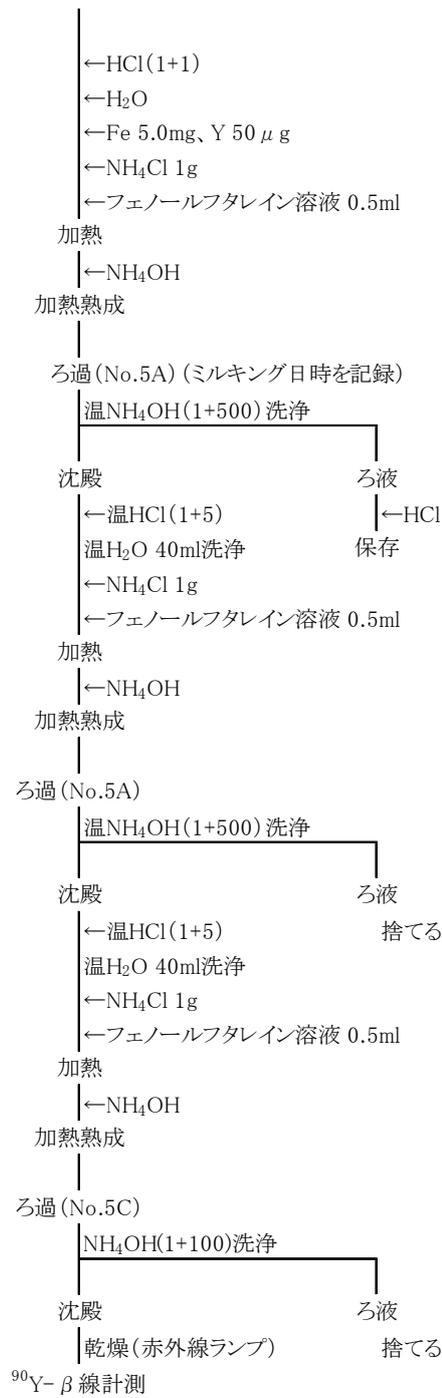
陸水(100L)



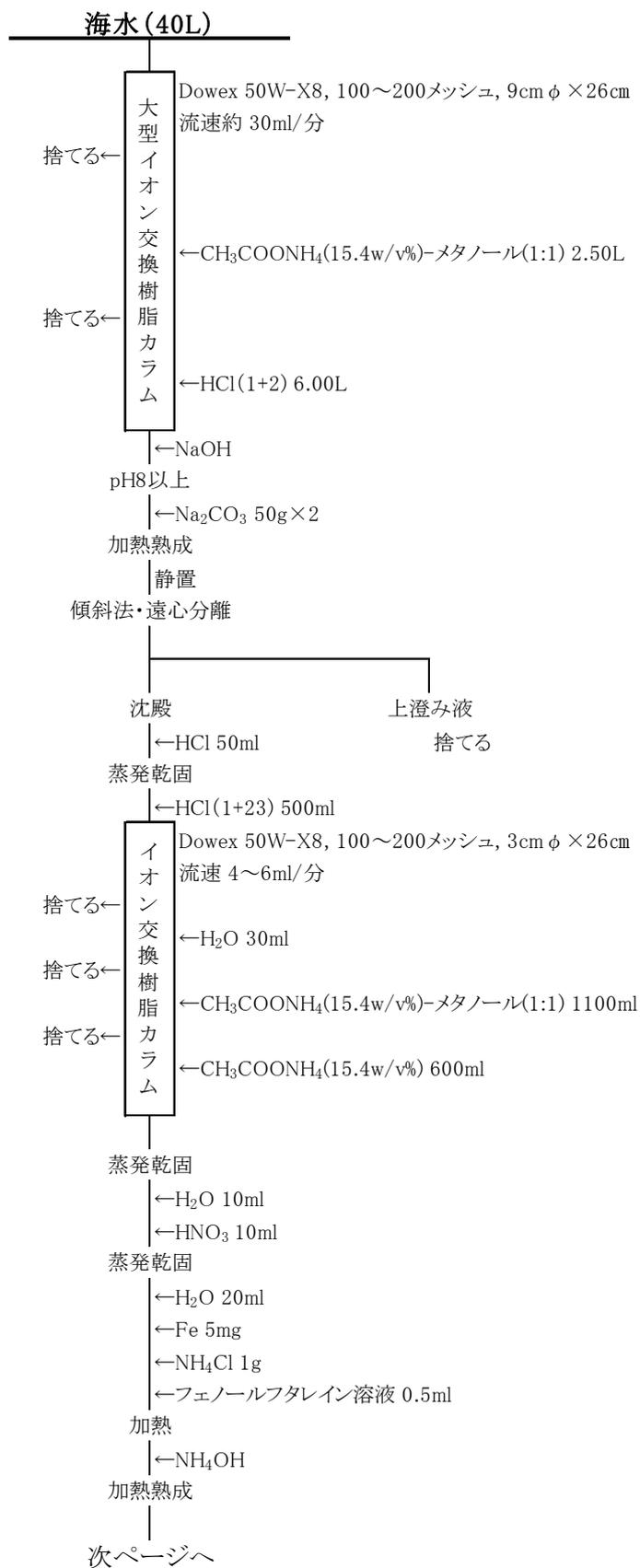
次ページへ

陸水-発煙硝酸法 (1/3)

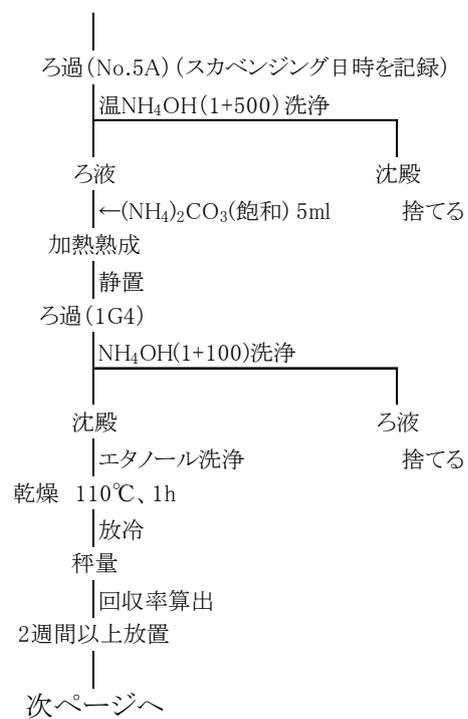


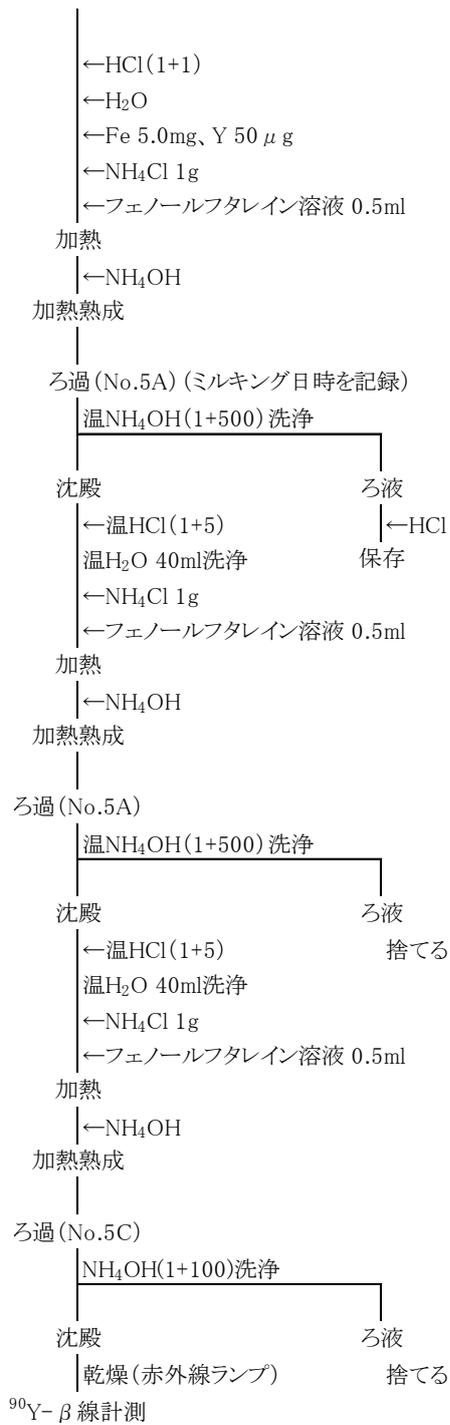


陸水－発煙硝酸法 (3/3)

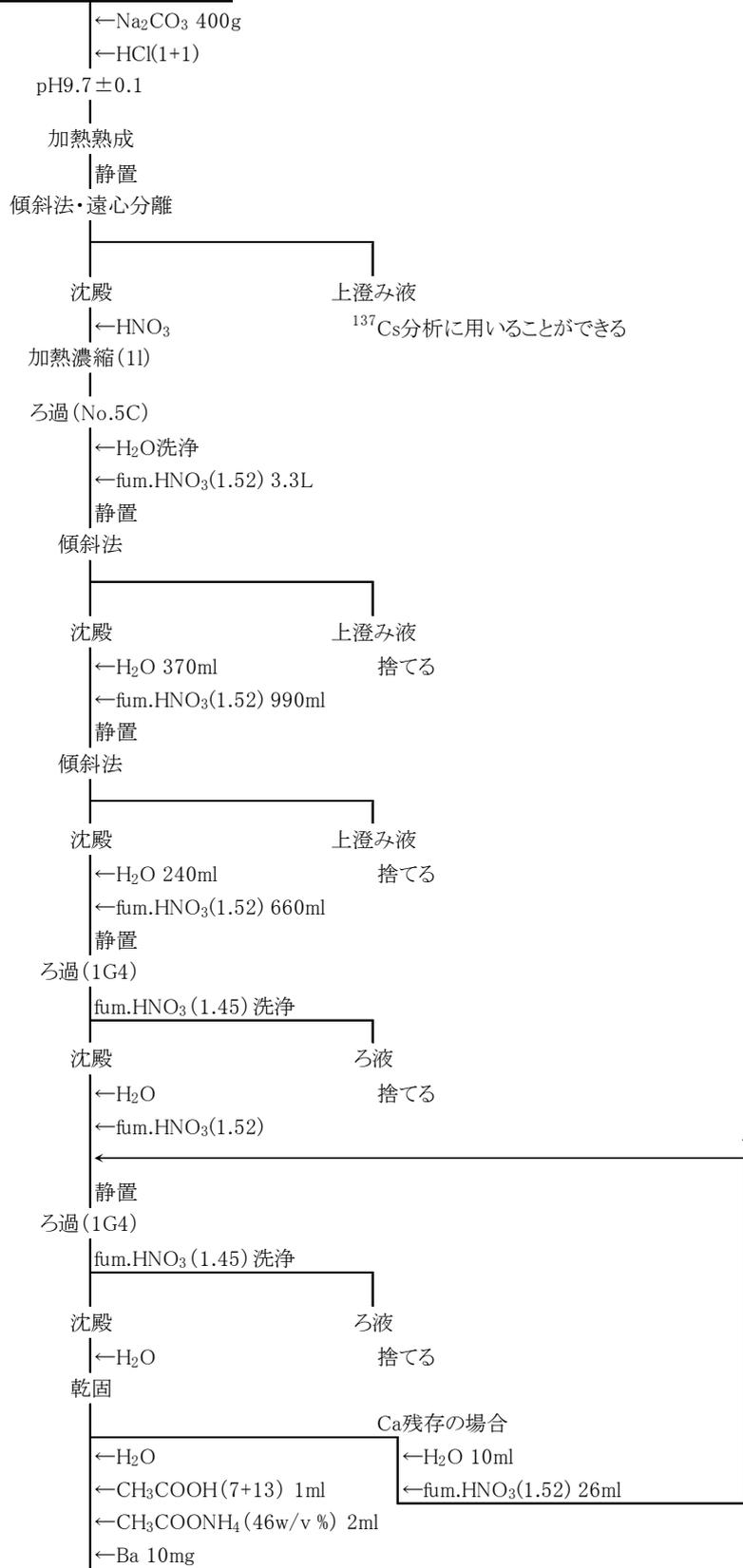


海水ーイオン交換法 (1/3)



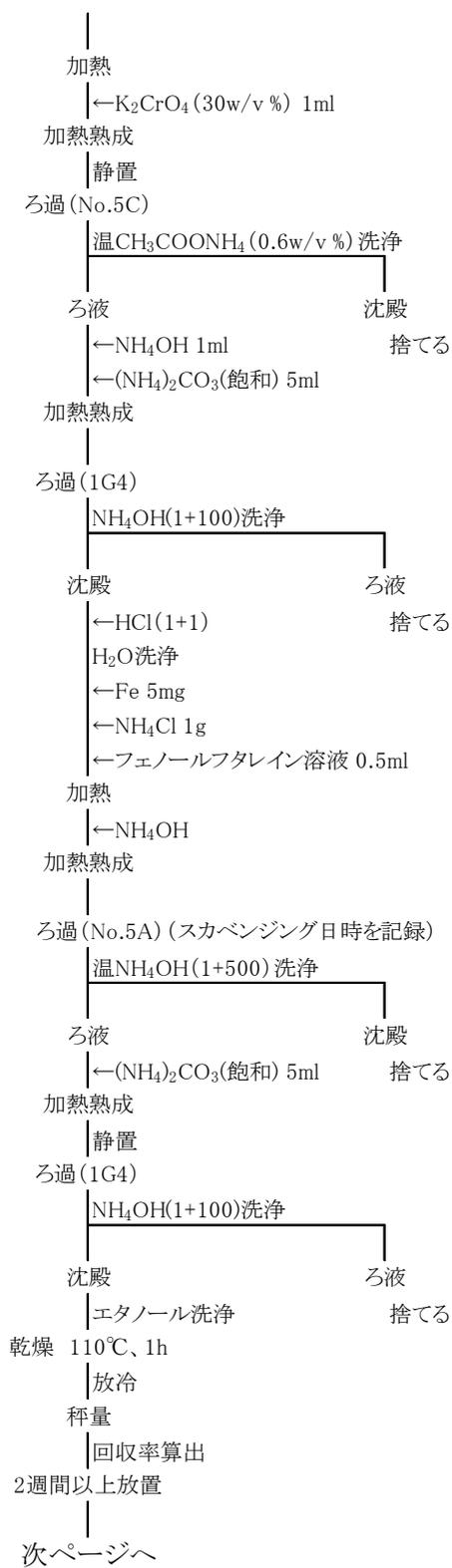


海水 (40L)

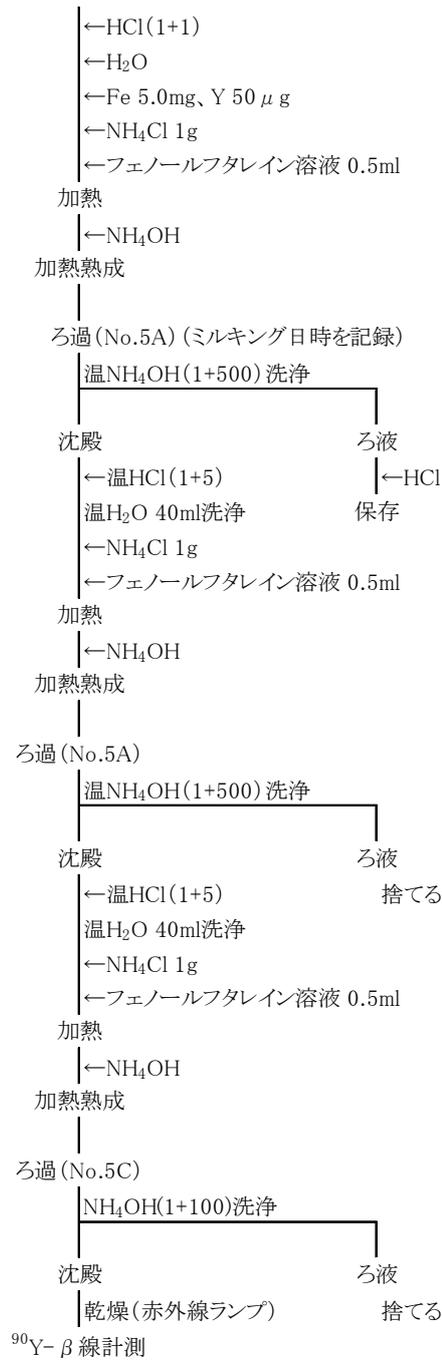


次ページへ

海水－発煙硝酸法 (1/3)

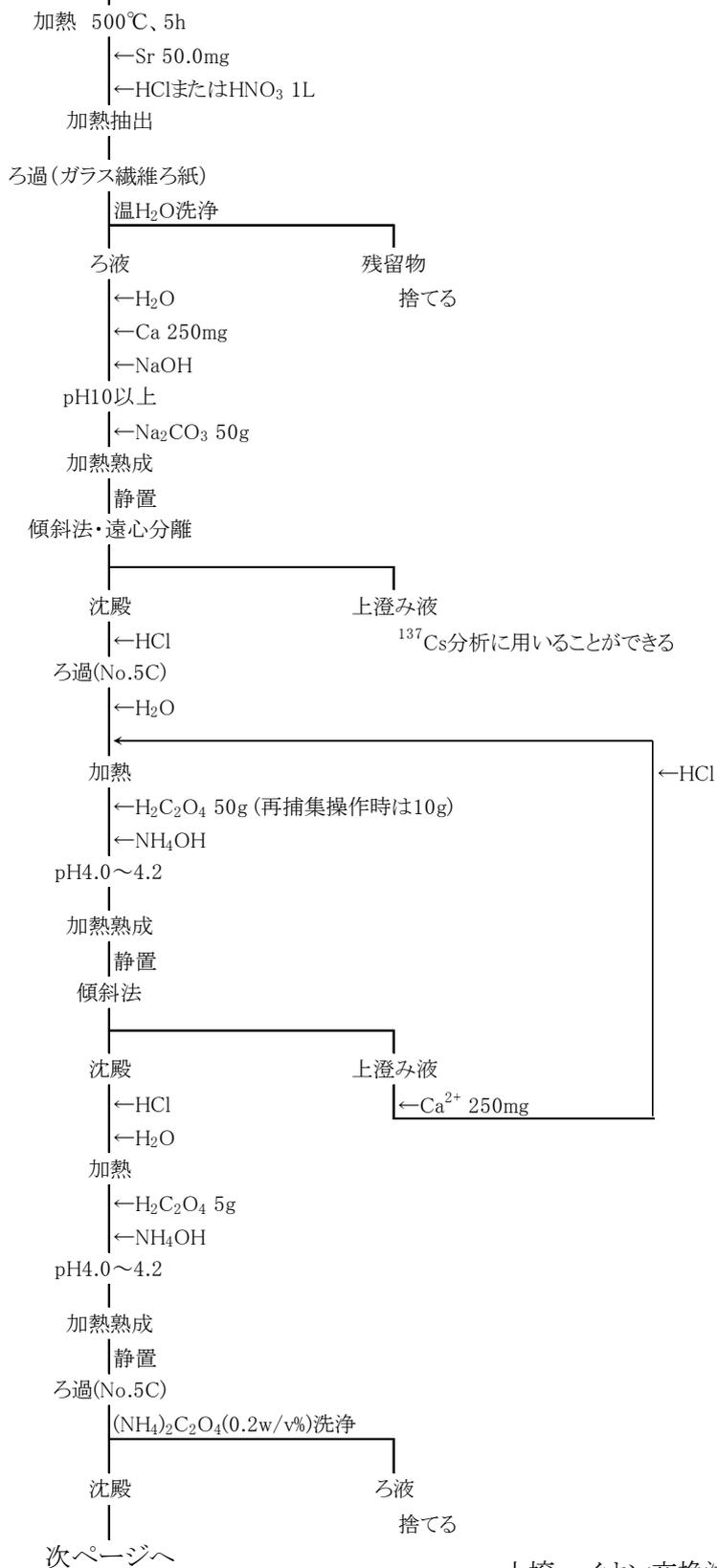


海水一発煙硝酸法 (2/3)

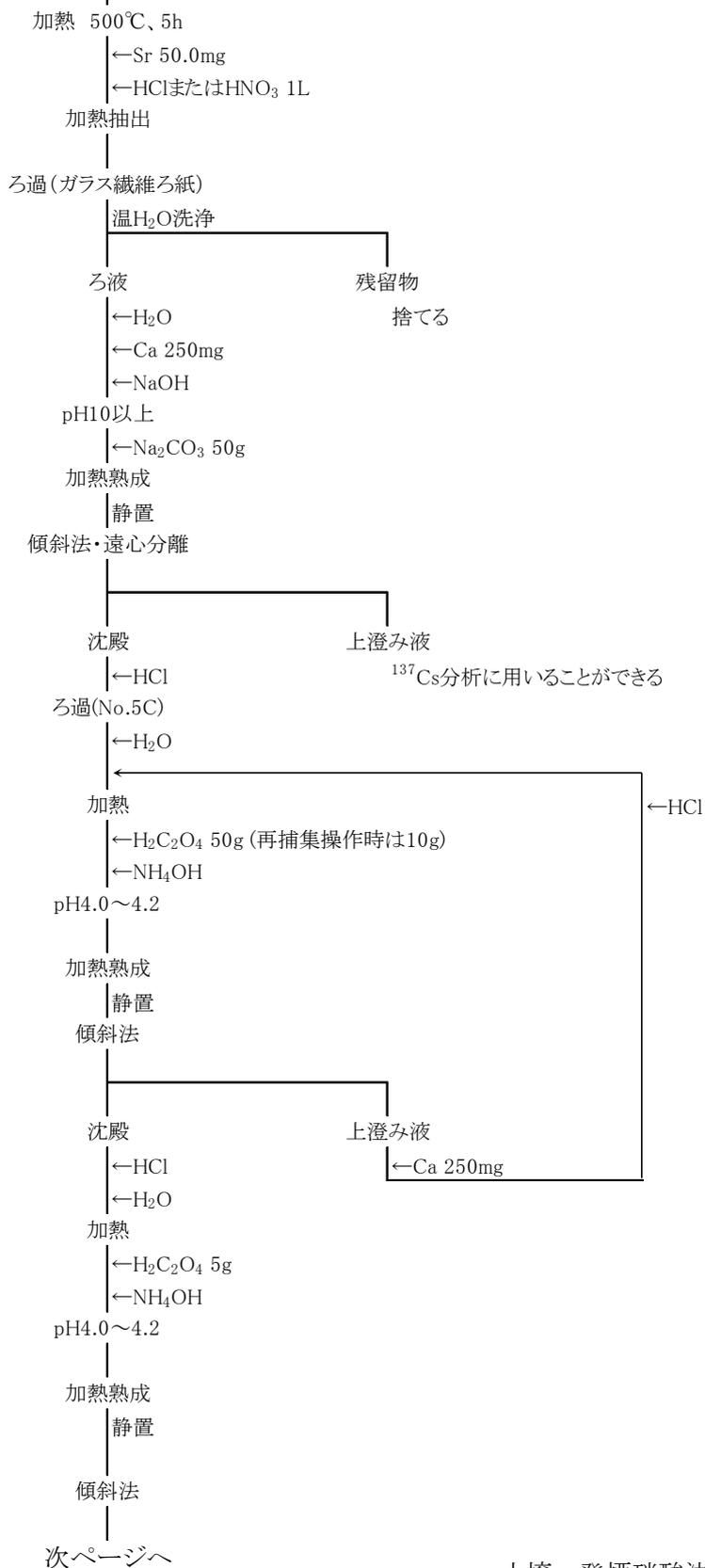


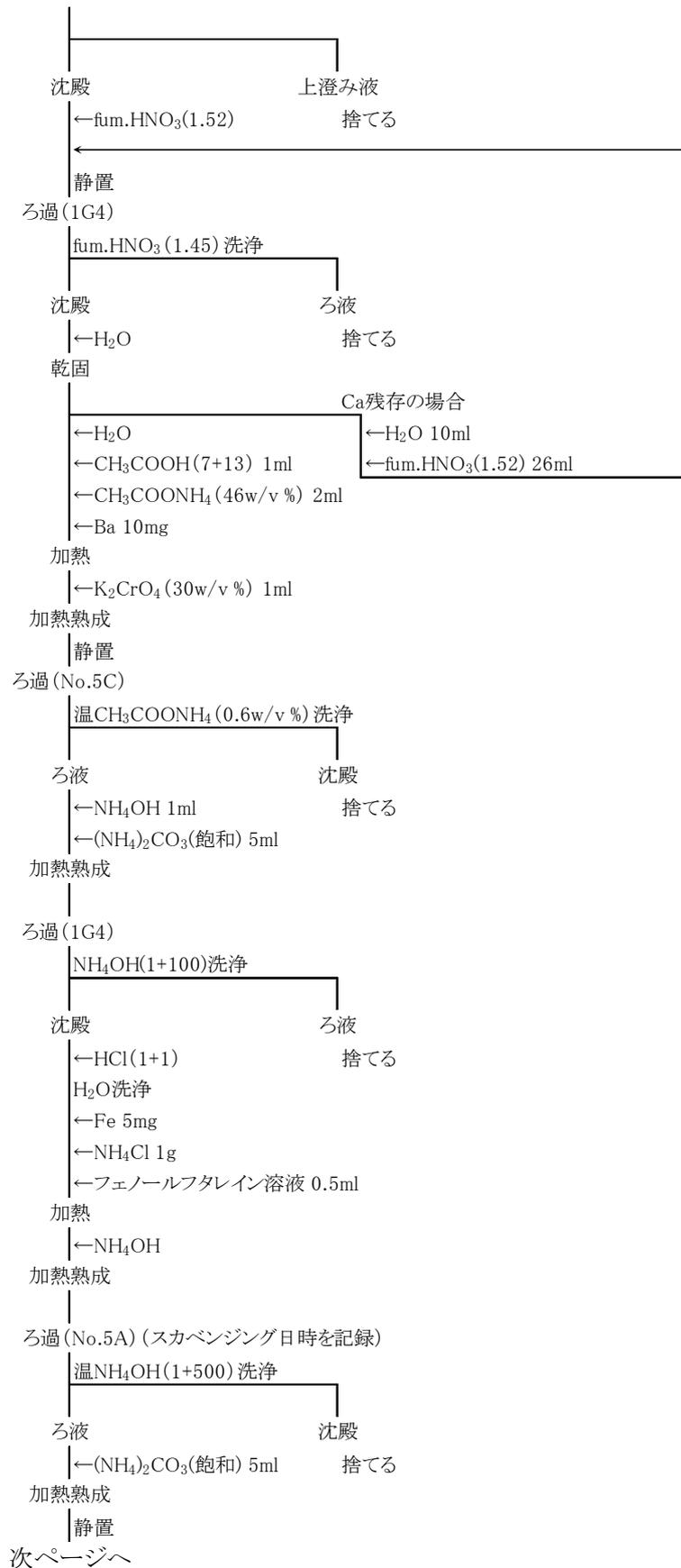
海水一発煙硝酸法 (3/3)

土壌(100g乾土)

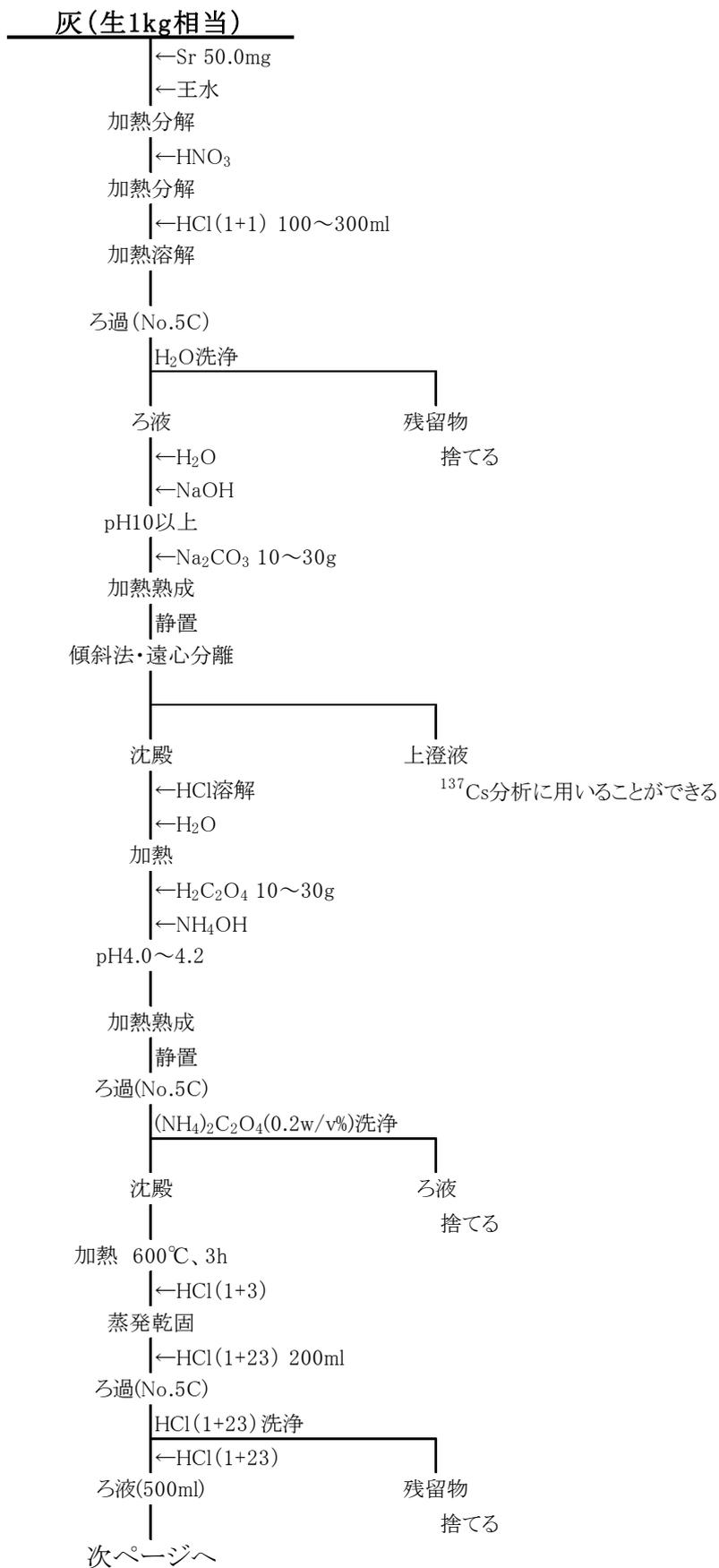


土壤(100g乾土)

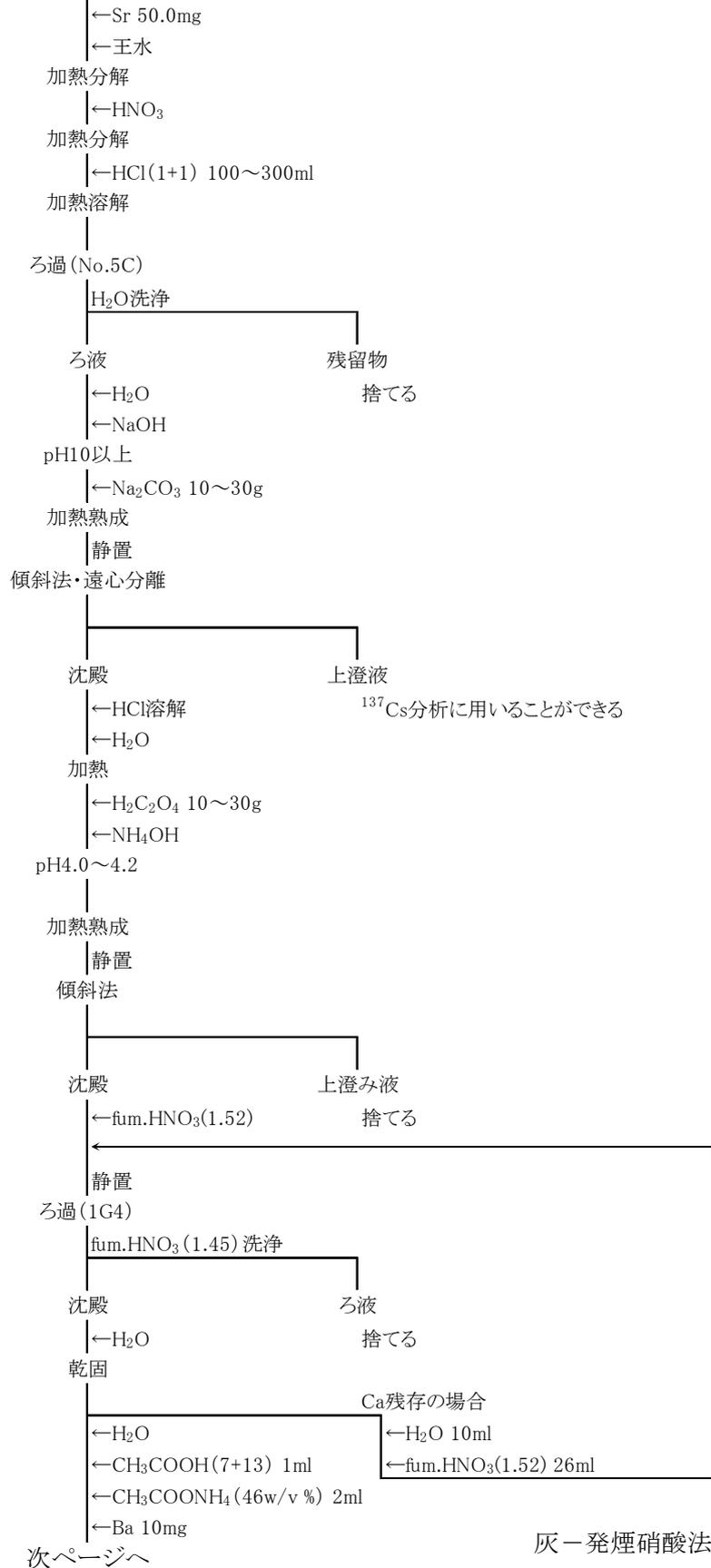




土壤－発煙硝酸法 (2/3)

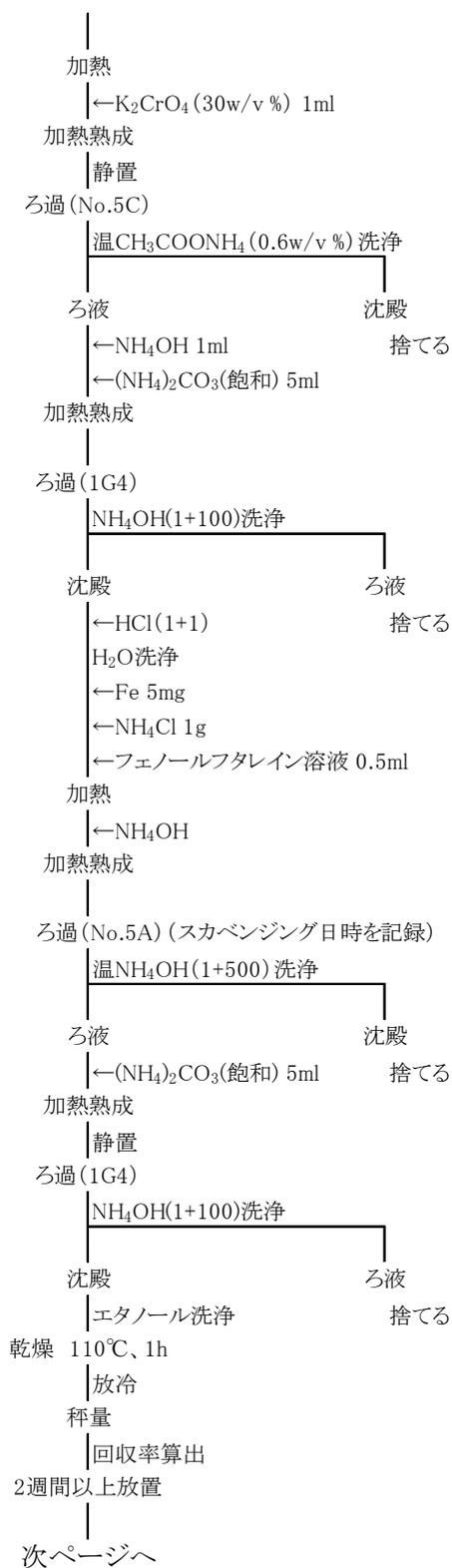


灰(生1kg相当)

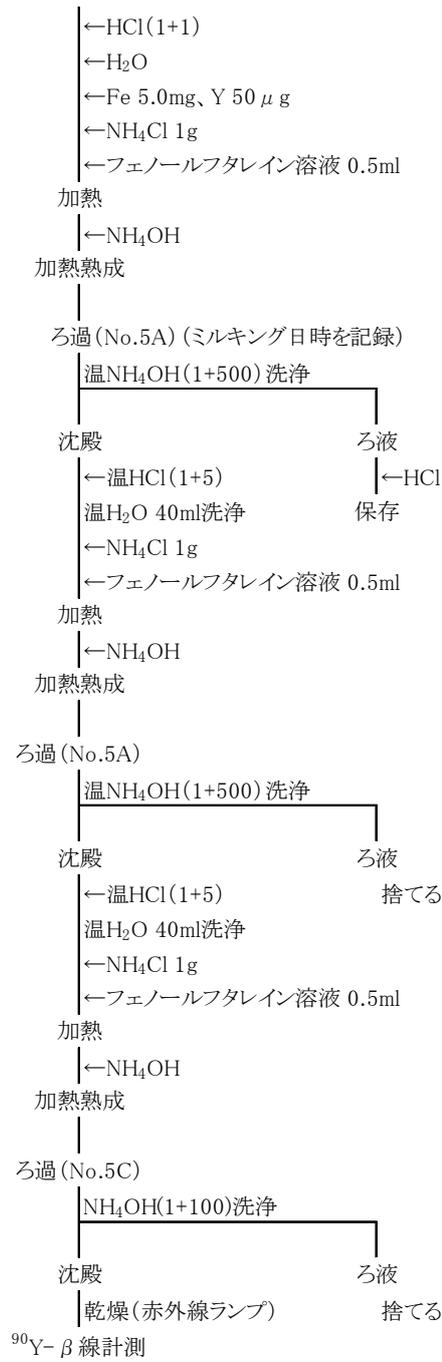


次ページへ

灰-発煙硝酸法 (1/3)



灰一発煙硝酸法 (2/3)



灰一発煙硝酸法 (3/3)

作成中

参考文献

(