

資料 2-2

放射能測定法シリーズ (No. 25)

AN-C

放射性炭素分析法  
改訂案



# 目 次

|                      |    |
|----------------------|----|
| 第1章 序論.....          | 1  |
| 第2章 大気.....          | 3  |
| 2.1 試料採取.....        | 3  |
| 2.1.1 試料採取量.....     | 3  |
| 2.1.2 試料採取時の注意点..... | 3  |
| 2.2 試料採取方法.....      | 3  |
| 2.2.1 アクティブ法.....    | 3  |
| 2.2.2 パッシブ法.....     | 5  |
| 2.3 試料調製.....        | 5  |
| 2.3.1 試薬、器具及び装置..... | 6  |
| 2.3.2 操作.....        | 6  |
| 第3章 水.....           | 10 |
| 3.1 試料採取.....        | 10 |
| 3.1.1 試料採取量.....     | 10 |
| 3.1.2 試料採取時の注意点..... | 10 |
| 3.2 試料調製.....        | 11 |
| 3.2.1 試薬、器具及び装置..... | 11 |
| 3.2.2 操作.....        | 11 |
| 第4章 土壌.....          | 14 |
| 4.1 試料採取.....        | 14 |
| 4.1.1 試料採取量.....     | 14 |
| 4.1.2 試料採取後の注意点..... | 14 |
| 4.2 試料調製.....        | 14 |
| 4.2.1 試薬、器具及び装置..... | 15 |
| 4.2.2 操作.....        | 16 |

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 第 5 章 生物                     | 18 |
| 5.1 試料採取                     | 18 |
| 5.1.1 試料採取量                  | 18 |
| 5.2 試料調製                     | 18 |
| 5.2.1 試薬、器具及び装置              | 18 |
| 5.2.2 操作                     | 19 |
| 第 6 章 測定                     | 22 |
| 6.1 ブランク測定用試料の調製             | 22 |
| 6.1.1 試薬及び器具                 | 22 |
| 6.1.2 操作                     | 23 |
| 6.2 効率決定用標準試料の作製             | 23 |
| 6.2.1 湿式分解法                  | 24 |
| 6.2.2 市販ベンゼン合成装置を用いる場合の湿式分解法 | 26 |
| 6.2.3 乾式分解法                  | 28 |
| 6.3 ベンゼン合成法による液体シンチレーション測定法  | 33 |
| 6.3.1 自作したベンゼン合成装置を使用した場合    | 34 |
| 6.3.2 市販ベンゼン合成装置を使用した場合の操作   | 46 |
| 6.3.3 測定                     | 50 |
| 6.3.4 計算                     | 52 |
| 6.3.5 不確かさ                   | 53 |
| 6.3.6 検出下限値                  | 54 |
| 第 7 章 品質保証                   | 62 |
| 7.1 内部精度管理                   | 62 |
| 7.2 外部精度管理                   | 64 |
| 解説                           | 66 |
| 解説 A NIST シュウ酸の炭素 14 濃度      | 68 |
| 解説 B 放射性炭素分析における不確かさの表記      | 70 |

|         |                                      |     |
|---------|--------------------------------------|-----|
| B.1     | 不確かさの評価手順.....                       | 71  |
| B.2     | 不確かさの計算手順の一例.....                    | 74  |
| B.2.1   | 試料の分析に係る不確かさ.....                    | 74  |
| B.2.2   | 校正及び補正に係る不確かさ.....                   | 76  |
| 解説 C    | 放射能濃度および検出下限値の計算例.....               | 81  |
| C.1     | 試料の比放射能濃度 (Bq/gC) および計数率に伴う計数誤差..... | 81  |
| C.2     | ISO11929 による検出下限値.....               | 83  |
| C.2.1   | 概念.....                              | 83  |
| C.2.2   | 決定しきい値.....                          | 83  |
| C.2.3   | 検出下限値.....                           | 84  |
| C.2.4   | ISO11929 による検出下限値算出例.....            | 87  |
| C.3     | Kaiser 法における検出下限値.....               | 90  |
| C.4     | 実際の計算例.....                          | 92  |
| C.4.1   | 比放射能濃度および検出下限値の算出例.....              | 92  |
| C.4.1.2 | Kaiser 法による検出下限値の算出.....             | 94  |
| C.4.3   | 不確かさを用いない場合の比放射能濃度の計算.....           | 96  |
| 参考      | .....                                | 98  |
| 参考 A    | 加速器質量分析.....                         | 100 |
| A.1     | 測定試料の調製.....                         | 101 |
| A.1.1   | 標準試料.....                            | 101 |
| A.1.2   | 測定試料の調製と操作.....                      | 101 |
| A.1.2.1 | 二酸化炭素の生成.....                        | 102 |
| A.1.2.2 | 二酸化炭素の精製.....                        | 102 |
| A.2     | 測定および計算.....                         | 102 |
| A.2.1   | 測定装置.....                            | 102 |
| A.2.2   | 比放射能 (Bq/gC) への換算.....               | 103 |
| 参考 B    | 二酸化炭素吸収法、ゲル懸濁法による簡便な測定試料調製法.....     | 106 |

|   |     |
|---|-----|
| B.1 二酸化炭素吸収法.....                                     | 106 |
| B.2 ゲル懸濁法.....  | 108 |
| 参考C 単位と同位体分別効果.....                                   | 109 |
| C.1 パーミル(‰)を単位として表記する方法( $\Delta^{14}\text{C}$ )..... | 109 |
| C.2 pMC(percent modern carbon)を単位として表記する方法.....       | 111 |
| 付録.....   | 113 |
| 付録A 核データ.....   | 115 |
| 付録B 用語解説.....   | 116 |
| 付録C クロスチェックについて.....                                  | 117 |
| 参考文献.....   | 119 |

## 第1章 序論

本マニュアルは放射性炭素<sup>1</sup>（炭素 14、半減期 5700 年、 $\beta$  線最大エネルギー156.475keV）の分析測定法について定めたものである。

炭素 14 の主な発生源は、宇宙線と窒素原子の相互作用、大気圏内核実験、再処理施設からの排出である。宇宙線により、年間約 1.4PBq<sup>2,3</sup>が生成され、大気中には約 140PBq が存在する。総量は約 8500PBq であるが、そのほとんどが海洋中に存在する。大気圏内核実験は 1950 年代～60 年代に頻繁に行われ、約 350PBq が大気中に放出された。多量の炭素 14 が大気中に供給されると、その比放射能は急増し、1960 年代半ばには 1.5～2 倍に達した。その後、大気圏内核爆発実験の停止により、現在では大気中の炭素 14 比放射能は減少している。再処理施設からの排出量は約 2PBq であり、影響は非常に小さい。

炭素 14 は多くの研究分野で利用されており、環境研究分野では、自然・人為起源の様々な物質の発生源探索や動態解明の自然起源トレーサーとして利用されている。考古学分野では、二酸化炭素が食物連鎖の過程で動植物の中に取り込まれ、動植物の死後に減少することを利用して、年代測定に活用されている<sup>4</sup>。

本分析法は、1993 年に制定され、約 30 年が経過した。今回の改訂では、主たる分析方法としてベンゼン合成法による液体シンチレーション測定法を引き続き採用することとした。主たる分析方法として記載していた二酸化炭素吸収法については、利用する分析機関は少ないものの真空ラインを使わない簡便な方法であることから、参考として残すこととした。また、同様に簡便な方法であるゲル懸濁法や少量の供試量で低い検出可能レベルを実現できる加速器質量分析法を参考として新たに記載することとした。

測定対象は、大気、水、土壌及び生物とした。炭素 14 による人の被ばく線量は、その比放射能で決まることから、測定結果は比放射能(Bq/gC)で表示しているが、他にも、‰や pMC を参考として紹介している<sup>5</sup>。

また、近年は、放射能分析における分析能力の信頼性の確保及び客観性、透明性が求められていることから、分析手法の不確かさの見積もり、試験所間比較・技能試験への参加、検出下限値の計算についても新たに記載することとした。

---

<sup>1</sup> ENSDF (Evaluated Nuclear Structure Data File、核構造・崩壊データファイル) より

<sup>2</sup> UNSCEAR 2008 Report

<sup>3</sup> Journal of Environmental Radioactivity 166 (2017) 56-66

<sup>4</sup> 国環研ニュース 33 巻 6 号 環境研究における自然トレーサーとしての放射性炭素 (14C) の利用

<sup>5</sup> 海洋観測ガイドライン Vol.3 Chap.9 熊本雄一郎、荒巻能史 2015

最後に、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。分析法選択の一助となるように、各分析法の検出可能レベルを参考として示す。

各分析法における検出可能レベルの比較

| 分析法        | 検出可能レベル   |
|------------|---|
| ベンゼン合成法*1  | 0.002 Bq/gC   |
| 二酸化炭素吸収法*2 | 0.02 Bq/gC  |
| ゲル懸濁法*3    | 0.02 Bq/gC  |
| 加速器質量分析    | $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 1.0 \times 10^{-15}$ |

\*1 炭素量 1.7 g、計数効率 75%、BG 計数率 0.3 cpm、測定時間 500 min.

\*2 炭素量 1.0 g、計数効率 55%、BG 計数率 11 cpm、測定時間 500 min.

\*3 炭素量 1.0 g、計数効率 42%、BG 計数率 5.8 cpm、測定時間 500 min.



## 第2章 大気

環境大気中の二酸化炭素を採取対象とする。

二酸化炭素の捕集法には、能動的に捕集するアクティブ法と受動的に捕集するパッシブ法がある。アクティブ法では、アルカリ溶液（水酸化ナトリウム溶液等）を含むバブラーもしくは吸着剤（モレキュラシーブ等）で満たされたチューブに、エアポンプを用いて大気を導入する方法である。絶対量を記録することより、炭素 14 の放射能濃度 (Bq/m<sup>3</sup>) を算出することができる。パッシブ法は、吸着剤（アルカリ溶液やアルカリ溶液を含浸したろ紙等）を大気にさらして捕集する方法である<sup>6</sup>。エアポンプ等が必要ないため電源が必要なく、簡便に試料採取が可能である。本分析法では、アルカリ溶液を用いたアクティブ法とパッシブ法の捕集方法について述べる。

2.3 試料調整は、アクティブ法とパッシブ法ともに同様の手順である。

### 2.1 試料採取

#### 2.1.1 試料採取量

大気中の二酸化炭素濃度は 0.5～0.7 g/m<sup>3</sup> の範囲にあり、平均 0.2 g 炭素/m<sup>3</sup> (ほぼ 360mL/m<sup>3</sup>) とすると、炭素 1 g を回収するには、少なくとも 5 m<sup>3</sup> 以上の大気を吸引する必要がある。分析法によって必要とする炭素量が異なるので、採用する分析法に応じて大気の吸引量を決めなければならない。

ベンゼン合成法による場合で、炭酸カルシウム量として 20 g (2.4 g 炭素) 程度を供試量とする場合は、吸引量は 12m<sup>3</sup> 以上になる。

#### 2.1.2 試料採取時の注意点

採取場所は特定施設の影響を強く受けない広い平坦地を選ぶ。降雨時の採取には、雨が入らないように雨よけを付ける。また適当な場所のない場合は、建造物の平らな屋上で採取してもよい。

### 2.2 試料採取方法

#### 2.2.1 アクティブ法

一般的に二酸化炭素捕集のためのアルカリ溶液として、水酸化ナトリウム溶液が用いられる。水酸化ナトリウム溶液を用いた場合、捕集溶液から炭酸カルシウムを生成する際、水酸化カルシウムが生じないように、pH 調整に注意する必要がある。アンモニア水を用いた場合、長時間の捕

---

<sup>6</sup> IAEA Management of waste containing tritium and carbon, technical reports, Series no 421, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria (2004)

集を行うと、アンモニアが揮散し捕集効率は低下する。

(a) 器具

- ・二酸化炭素吸収用ガス洗浄びん・(500 mL または 1 L) : 3~6 個  
(ガラスフィルター(細孔 No. G1)式)
- ・積算流量計(乾式) : 1 式
- ・流量計(0~5 L/分の流量を測定できるもの) : 1 式
- ・エアポンプ(流量計付、流量 0~5 L/分の範囲で可変できるもの) : 1 式
- ・フィルター(ダスト除去用、純水器等のプレフィルター相当品) : 1 式
- ・連結用シリコン樹脂チューブ : 2 m

(b) 試薬

- ・水酸化ナトリウム溶液(12 w/v%) : 加熱沸騰させて脱気した純水に特級試薬水酸化ナトリウム 500 g を溶解して 600 mL とし、ポリびん中に密栓して数日間放置し、その上澄みを脱気した純水で 7 倍に希釈する。<sup>7</sup>

(c) 捕集操作

- (1) ガス洗浄びん 1 個に純水を、他のガス洗浄びんに捕集用アルカリ溶液を所要量入れる。大気中の二酸化炭素を定量的に捕集するためには、水酸化ナトリウム溶液(12 w/v%) の場合 800 mL×2 連または 400 mL×3 連を必要とする。
- (2) シリコン樹脂チューブでダストフィルター、積算流量計、流量計、エアポンプ、ガス洗浄びん(純水)、ガス洗浄びん(水酸化ナトリウム溶液 2~3 連)の順につなぐ。(図 2-1 参照)
- (3) エアポンプのスイッチを入れ、大気を系内に導入する。
- (4) 流量 1~2 L/分で、二酸化炭素の必要量を捕集できるまで(吸引した大気の積算量で見当をつける)吸収を行い、炭酸ナトリウム溶液とする。
- (5) エアポンプの吸引を止める。
- (6) 得られた吸収液(ガス洗浄びん(純水)及びガス洗浄びん(水酸化ナトリウム溶液、No. 1

<sup>7</sup> 調製には、脱気した冷純水で粒状水酸化ナトリウムの表面を素早く洗った後、同容積の純水に溶解して冷却、密栓して数日間放置し、難溶性の炭酸ナトリウムを沈殿させた上澄みを、脱気した純水で希釈するとよい。

及びNo. 2)の溶液)は直ちに分析に着手することが望ましいが、輸送等を行う場合はポリびん等に移し、密栓して保存する。

### 2.2.2 パッシブ法

パッシブ法は、吸着剤を空気にさらすことで、自由拡散を利用して大気中の二酸化炭素を捕集する。この方法では、炭素 14 の比放射能(Bq/gC)のみ求めることができる。一般的に二酸化炭素捕集のためのアルカリ溶液として、水酸化ナトリウム溶液が用いられる。

#### (a) 器具

- ・捕集用ポリトレイ : 1つ
- ・メッシュネット : 1つ

#### (b) 試薬

- ・水酸化ナトリウム溶液(16 w/v%) : 加熱沸騰させて脱気した純水に特級試薬
- ・水酸化ナトリウム500 gを溶解して600 mLとし、ポリびん中に密栓して数日間放置し、その上澄みを脱気した純水で約4倍に希釈する。

#### (c) 捕集操作

- (1) 捕集用ポリトレイに 16 w/v%水酸化ナトリウム水溶液を移す。
- (2) 捕集用ポリボトルにメッシュネットをかけ、ごみやちり等が入るのを防ぐ。

(図 2-2 参照)

- (3) 1~2 週間程度静置する。<sup>8</sup>
- (4) 1~2 週間経過後、捕集した水酸化ナトリウム溶液全量を回収する。水酸化ナトリウム溶液に結晶が発生している場合は、脱気水を少量加えて結晶を溶解させる。輸送等を行う場合は、ポリびん等に移して密閉し保存する。

## 2.3 試料調製

2.2 で述べた方法で大気中の二酸化炭素を捕集した水酸化ナトリウム溶液を塩化カルシウムと反応させ、炭酸カルシウムを得る。

---

<sup>8</sup> G. M. MILTON, R. M. BROWN: A Review of Analytical Techniques for the Determination of Carbon-14 in Environmental Samples, Atomic Energy Agency of Canada Ltd., Chalk River, 1-39 (1994)

### 2.3.1 試薬、器具及び装置

#### (a) 装置

- ・ pH 計 : 1 式
- ・ 乾燥機 : 1 式
- ・ 天秤 : 1 式

#### (b) 器具

- ・ ろ過器(ブフナー漏斗(9 cm φ)) : 1 式
- ・ ろ紙(5 種 C, 9 cm φ)
- ・ 磁製皿 : 1 式

#### (c) 試薬

- ・ 塩化アンモニウム : 特級試薬塩化アンモニウムをそのまま用いる。
- ・ 塩化カルシウム : 特級試薬塩化カルシウム(無水または二水和物)をそのまま用いる。
- ・ 熱塩化カルシウム(飽和)溶液 : 特級試薬塩化カルシウムを純水に加熱溶解し、飽和させたものを熱いうちに用いる。

### 2.3.2 操作

- (1) 捕集溶液を 3 L ビーカーに移す。ガス洗浄びんを水洗いし、洗液を 3 L ビーカーに合わせる。純水を加え全量を 2.5 L にする。
- (2) この水酸化ナトリウム溶液に塩化アンモニウムをよくかくはんしながら加え、pH が 10.5 になるように調整する。
- (3) (2) で調製したビーカーに、塩化カルシウムをよくかくはんしながら少量ずつ加え、炭酸カルシウムの沈殿を生成させる。
- (4) 生成した炭酸カルシウムの沈殿を、かくはんしながら加熱熟成し、静置する。
- (5) 上澄み液に熱塩化カルシウム(飽和)溶液を少量加え、沈殿が生成しないことを確認する。沈殿が生成する場合は、加えた塩化カルシウムの量が足りないので、再び(3)の操作を繰り返す。但し、塩化カルシウムをあまり過剰に加えないように注意する。
- (6) 得られた炭酸カルシウムの沈殿を、ろ紙(5 種 C)<sup>9</sup> (乾燥風袋重量測定済み)を用いて

<sup>9</sup> 炭酸カルシウム沈殿を生成した際、熟成が不十分であると、ろ過の際、ろ紙(5 種 C)では沈殿が通り抜けてしまう場合があるので注意する。

ろ過し、沈殿を純水で洗浄する。

- (7) 沈殿を磁製皿に入れ、乾燥機で乾燥する(110 °C、4 時間以上)。沈殿重量を測定した後、ポリ袋に密封し、デシケーター中に保存する。

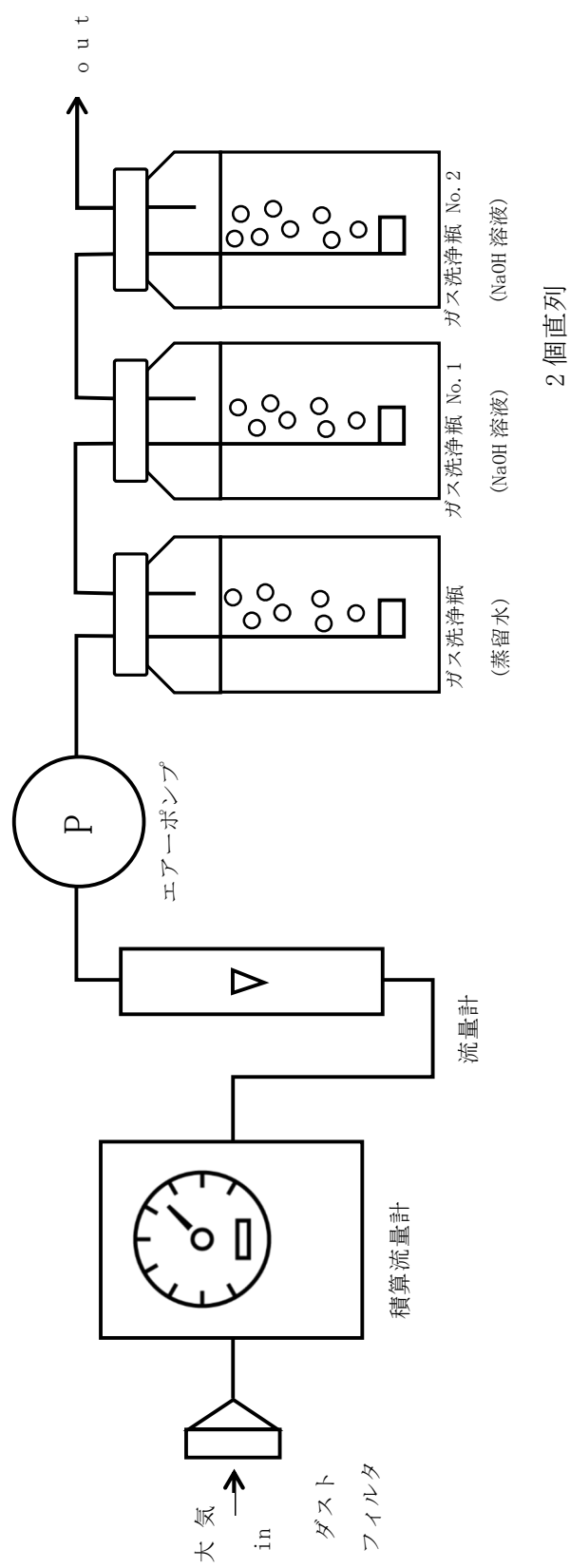


図 2-1 大気中二酸化炭素捕集装置



図 2-2 パッシブ法による大気中二酸化炭素の捕集風景

## 第3章 水

水中の無機形炭素は、その pH にもよるが、一般に  $\text{HCO}_3^-$  の形で存在するので、硫酸酸性とした後、窒素を通じて二酸化炭素の形で追い出すことができる。その含有量は試料によってかなり異なり、海水はおよそ 140 mg/L の  $\text{HCO}_3^-$  を含むとされているが、河川水、湖沼水は一般にこれよりかなり低い。地下水は全くまちまちで、これまでの経験によると、10～80 mg/L の範囲の濃度が見出されている。

また、地下水については、Dead Carbon ( $^{14}\text{C}$  を含まない炭素) の供給により、 $^{14}\text{C}/\text{g}$  炭素の値が変動することが考えられる。海水の場合を除き、あらかじめ水中の無機形炭素の量を調べ、試料採取量の見当をつけておくのがよい。

なお、水試料中に存在する炭素は、無機系炭素及び有機系炭素に大別されるが、有機系炭素については存在する割合が極僅かであり、現状のモニタリングにおいて、無機系炭素と有機系炭素をあわせて評価されていることから、本分析法では無機系炭素と有機系炭素を分別せずに分析する方法を対象とする。

### 3.1 試料採取

水試料の採取方法は、放射能測定法シリーズ No. 16「環境試料採取法」及び No. 35「緊急時における環境試料採取法」を参照する。

#### 3.1.1 試料採取量

試料により含有炭素量に違いがあるが、炭素 1 g の回収には、一般に少なくとも 100 L 以上の供試量が必要であり、陸水(河川、湖沼水)及び飲料水(水道水、地下水)では、分析用、保存用などを含めて少なくとも 200～300 L 採取する。また、分析法によっては必要とする炭素量が異なるので、採用する分析法が必要とする炭素供試量に応じて採取量を決めなければならない。

#### 3.1.2 試料採取時の注意点

試料は、蒸発や空気中の二酸化炭素の混入などがないように試料容器(ポリタンク等)に密栓して保存し、採取時には酸を添加しない。



## 3.2 試料調製

3.1 で採取した試料を濃硫酸で酸性にして、窒素ガスで二酸化炭素を追い出し(図 3-1)、アンモニア水に捕集する。なお、二酸化炭素捕集用アルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム溶液を用いてもよい。所要時間は 1 試料あたりおよそ 8~9 時間である。

### 3.2.1 試薬、器具及び装置

(a) 装置 図 3-1 参照

- ・水試料タンク(透明塩ビ製、100 L) : 1 式
- ・材質:透明塩化ビニル(厚さ 5 mm)
- ・寸法:直径 460 mm、高さ 700 mm
- ・特徴:タンク上部に、直径 200 mm 程度の試料交換口と通気管を設ける。

(b) 器具

- ・二酸化炭素吸収用ガス洗淨びん(500 mL) : 4 個
- ・連結用シリコン樹脂チューブ : 3 m
- ・エアポンプ(流量計付、流量 0~10 L/分の範囲で可変できるもの) : 1 式
- ・ろ過器(ブフナー漏斗(9 cm φ)) : 1 式
- ・ろ紙(5 種 C, 9 cm φ)
- ・磁製皿 : 1 式

(c) 試薬

- ・濃硫酸 : 特級試薬硫酸をそのまま用いる。
- ・アンモニア水(1+1) : 特級試薬アンモニア水(含有量 25 %)1 容と純水 1 容を混合する。
- ・塩化カルシウム : 特級試薬塩化カルシウム(無水または二水和物)をそのまま用いる。
- ・塩化カルシウム(飽和)熱溶液 : 特級試薬塩化カルシウムを純水に加熱溶解し、飽和させたもの。
- ・窒素ガス(純度 99.999 %)

### 3.2.2 操作

(1) シリコンチューブを用いて、水試料タンク、エアポンプ及びガス洗淨びんを図 3-

- 1のように連結する。
- (2) 試料水 100 L を水試料タンクに入れ、タンク内の空気をポンベからの窒素で置換する。
  - (3) ガス洗浄びん 4 個に、各々アンモニア水(1+1)200 mL を入れる。
  - (4) 水試料タンクのガス出口から濃硫酸 300 mL を加え、直ちにシリコンチューブを連結する。(図 3-1 参照)
  - (5) エアポンプのスイッチを入れ、密閉系で系内の窒素ガスを流量約 5L/分で循環させる。
  - (6) 発生する二酸化炭素をガス洗浄びん中のアンモニア水に吸収させる。
  - (7) 4 時間後、エアポンプのスイッチを切り、ガス洗浄びん中のアンモニア水(二酸化炭素を含む)を 2 L ビーカーに移す。
  - (8) 新しく用意したアンモニア水(1+1)を、先のガス洗浄びん 4 個に各々 200 mL ずつ入れる。
  - (9) 流量約 5 L/分でさらに 4 時間吸収操作を行った後、ガス洗浄びん中のアンモニア水(二酸化炭素を含む)を先の 2 L ビーカーに合わせる。
  - (10) この溶液を加熱、かくはんしながら、塩化カルシウムを少しずつ加え、炭酸カルシウムの沈殿を生成させる。
  - (11) この沈殿を 30 分程度加熱熟成し、沈殿が沈降した後、上澄みに熱塩化カルシウム(飽和)溶液を 2~3 滴加え、白濁しないことを確認する。白濁した場合、加えた塩化カルシウムの量が足りないので、再び(10)の操作を繰り返す。
  - (12) 加熱熟成した後、温かいうちに沈殿をブフナー漏斗(ろ紙 5 種 C、乾燥風袋重量測定済み)を用いて吸引ろ過し、乾燥する(110 °C、4 時間以上)。沈殿重量を測定した後、ポリ袋に密封し、デシケーター中に保存する。

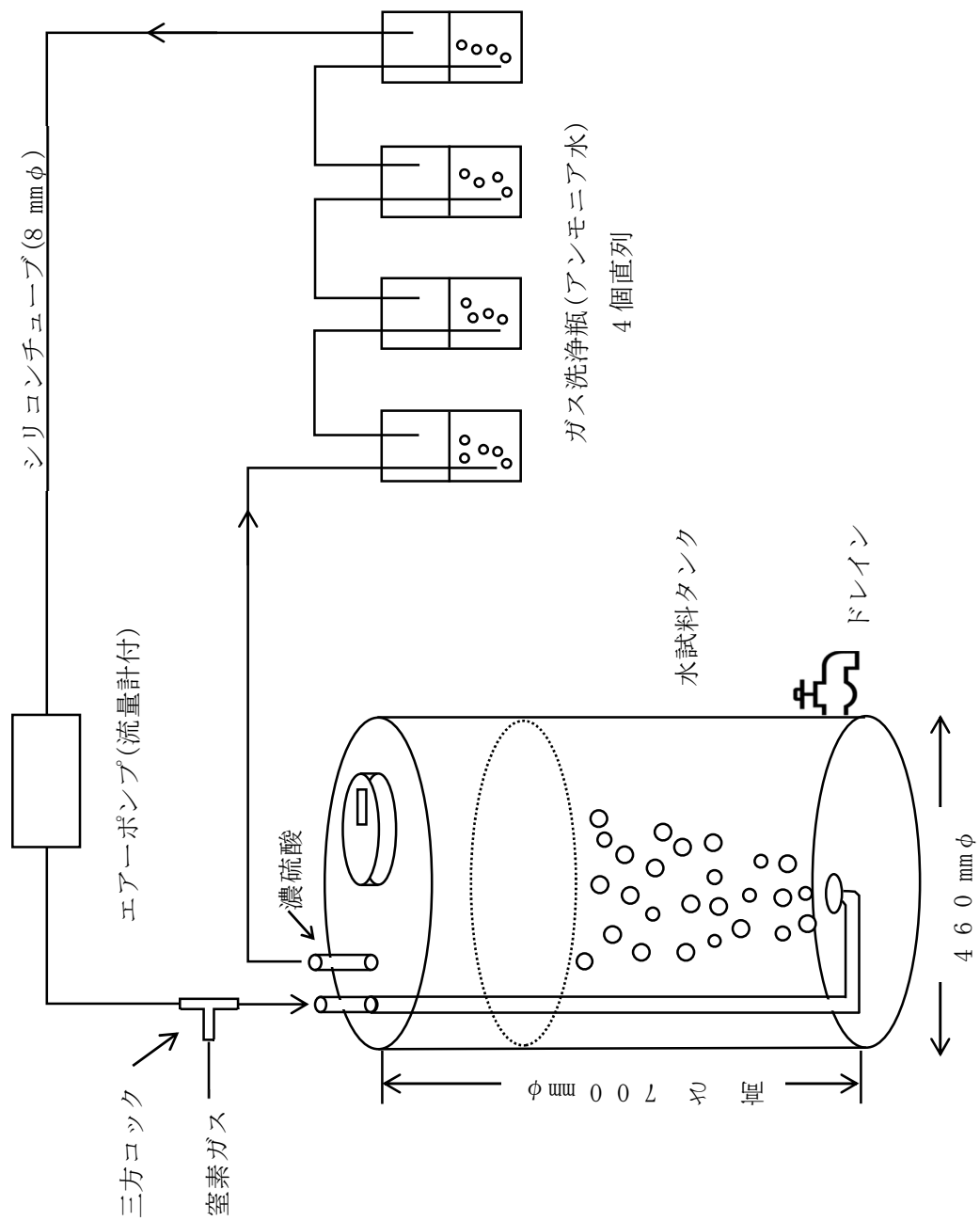


図 3-1 水試料中二酸化炭素捕集装置

## 第4章 土壌

土壌試料では、土壌中の有機物を対象とするが、この有機物は本来植物が腐食して生成したものであるため炭素 14 の植物からの移行及び蓄積の状況を知ることができる。

有機物が分解しない程度の温度で乾燥後、酸素気流中で加熱燃焼させ、有機物を二酸化炭素と水に酸化分解し、二酸化炭素をアルカリ溶液中に捕集する。

土壌の有機物含有量は腐植質の量によって左右され、林間の腐植土、畑土等では比較的多いが、砂等にはほとんど含まれていない。一般に土壌の色調を見ただけでは、有機質含有量の多少はわからない。河底土、湖底土でも同様である。したがって、予め湿式及び乾式酸化等の方法を用いておよその含有量を求め、その結果に基づいて適当な供試量を定めることが望ましい。

### 4.1 試料採取

土試料の採取方法は、放射能測定法シリーズ No. 16「環境試料採取法」及び No. 35「緊急時における環境試料採取法」を参照する。

#### 4.1.1 試料採取量

炭素 1g を回収するためには、少なくとも乾土で 50 g 以上の供試量が必要であり、試料採取量は分析用、保存用などを含めて新鮮土として少なくとも 1~2 kg とする。また、分析法によっては、必要とする炭素量が異なるので、採用する分析法に応じて採取量を決めなければならない。

#### 4.1.2 試料採取後の注意点

採取した土壌は、有機物が分解しない程度の温度(105℃)に調節した乾燥機に入れて乾燥しておく。

### 4.2 試料調製

有機質を多量に含む腐植土の場合には、まず窒素気流中 500 °C 程度で炭化処理を行ってから燃焼させるほうがよい。

わが国の土壌、河底土、湖底土などの場合、炭酸カルシウム等の炭酸塩を含むことはめったにないが、もし含まれているおそれのあるときは、塩酸(1 w/v%)で処理して、あらかじめ

除いておく。土壌を水酸化ナトリウム(0.4 w/v%)で処理して腐植酸を溶出し、塩酸(1+119)で再び沈殿させてフミン酸のみを取り出す方法があるが、多量の試料の取扱いは注意を必要とする。試料調製にかかる時間は、1試料当たり8~9時間程度である。

#### 4.2.1 試薬、器具及び装置

##### (a) 装置

- ・試料燃焼装置(可動式管状炉、図4-1市販品参照)：1式

##### (b) 器具

- ・二重管式燃焼管(図I-3-1市販品参照)：1式  
材質：透明石英  
寸法：外管 1000 mm×45 mmφ、内管 500 mm×30 mmφ
- ・石英ウール
- ・二酸化炭素吸収用ガス洗浄びん(500 mL)：4個
- ・連結用シリコン樹脂チューブ 2 m
- ・ろ過器(ブフナー漏斗(9 cmφ))：1式
- ・ろ紙(5種C, 9 cmφ)
- ・磁製皿：1式

##### (c) 試薬

- ・アンモニア水(1+1)：特級試薬アンモニア水(25%)1容と純水1容を混合する。
- ・塩化カルシウム：特級試薬塩化カルシウム(無水または二水和物)をそのまま用いる。
- ・熱塩化カルシウム(飽和)溶液：特級試薬塩化カルシウムを純水に加熱溶解し、飽和させたものを熱いうちに用いる。
- ・過マンガン酸カリウム溶液(4 w/v%)：特級試薬過マンガン酸カリウム 4g を純水 100 mL に溶解する。
- ・酸化銅(線状)
- ・酸素ガス(純度 99.7%以上)
- ・窒素ガス(純度 99.999%)

## 4.2.2 操作

二重管式燃焼管と図 4-1 の試料燃焼装置を組み合わせて使用方法について、その操作法を述べる。

- (1) 乾燥細土約 100 g を正確にはかり取り、燃焼管内管に詰める。両端に石英ウールを詰める。この際、試料は多少隙間を残して詰める。これは、発生した水分、タール等でガスが流れなくなることを防ぐためである。
- (2) 燃焼管外管のアフターバーナーの部分(電気炉(B)の部分に相当)に石英ウールを 10~20cm の幅でゆるく詰める。
- (3) 酸化銅を助燃剤として用い、電気炉(C)にセットする。
- (4) 逆流防止用ガス洗淨びん、過マンガン酸カリウムを入れた硫黄酸化物除去用ガス洗淨びん及び二酸化炭素吸収用ガス洗淨びん(400 mL×2 連)の順につなぐ。
- (5) 外管を試料燃焼装置にセットし、内管を入れ、酸素ガス及び窒素ガスを内管に、また酸素ガスを外管に各々に 50 mL/分程度流す。このとき管内の圧力は+0.1 kg/cm<sup>2</sup>程度になる。+0.2 kg/cm<sup>2</sup>を越えるようならば異常であり、操作を中止し、系内のガス流路を点検する。
- (6) 電気炉(B)を 950~1000 °Cの温度に昇温する。
- (7) 電気炉(C)を 700 °Cの温度に昇温する。
- (8) 酸素流量を外管 100 mL/分、内管 50 mL/分とし、電気炉(A)を内管の右端に置き、その温度を 1 時間程度かけて徐々に上昇させる。700 °Cになったところで、燃焼の様子を見ながら電気炉(A)を右端より少しずつ左に移動させる。  
管内の圧力は、外管と内管の間で差はなく、+0.2 kg/cm<sup>2</sup>を超えることはほとんどない。もし差がある場合や、圧力が異常に高い場合は、危険になるので操作を中止する。
- (9) 電気炉(A)を試料の左端まで移動したら、そこの温度を 1000 °Cまで上昇させ、さらに 1 時間燃焼させる。<sup>10</sup>
- (10) 燃焼が終了したら、二酸化炭素吸収用ガス洗淨びん(2 連)中のアンモニア水(1+1)を 2L ビーカーに移す。
- (11) この溶液を加熱、かくはんしながら、塩化カルシウムを少しずつ加え、炭酸カルシウムの沈殿を生成させる。この際に必要な塩化カルシウムの量は、捕集された炭素

<sup>10</sup> 有機物を多量に含む試料の場合、急激な燃焼反応が起きやすいので、燃焼状態を見ながら、酸素ガスの流量を減らし、窒素ガスを混合させるとよい。

量 1 g に対して 9.3 g 程度である。

- (12) この沈殿を 30 分程度加熱熟成し、沈殿が沈降した後、上澄みに熱塩化カルシウム(飽和)溶液を 2~3 滴加え、白濁しないことを確認する。白濁した場合、加えた塩化カルシウムの量が足りないので再び(11)の操作を繰り返す。
- (13) 沈殿をブフナー漏斗(ろ紙 5 種 C、乾燥風袋重量測定済)を用いて吸引ろ過し、乾燥する(110 °C、4 時間以上)。乾燥沈殿重量(ろ紙含む)を測定して回収量を求めた後、ポリ袋中に密封し、デシケーター内に保存する。

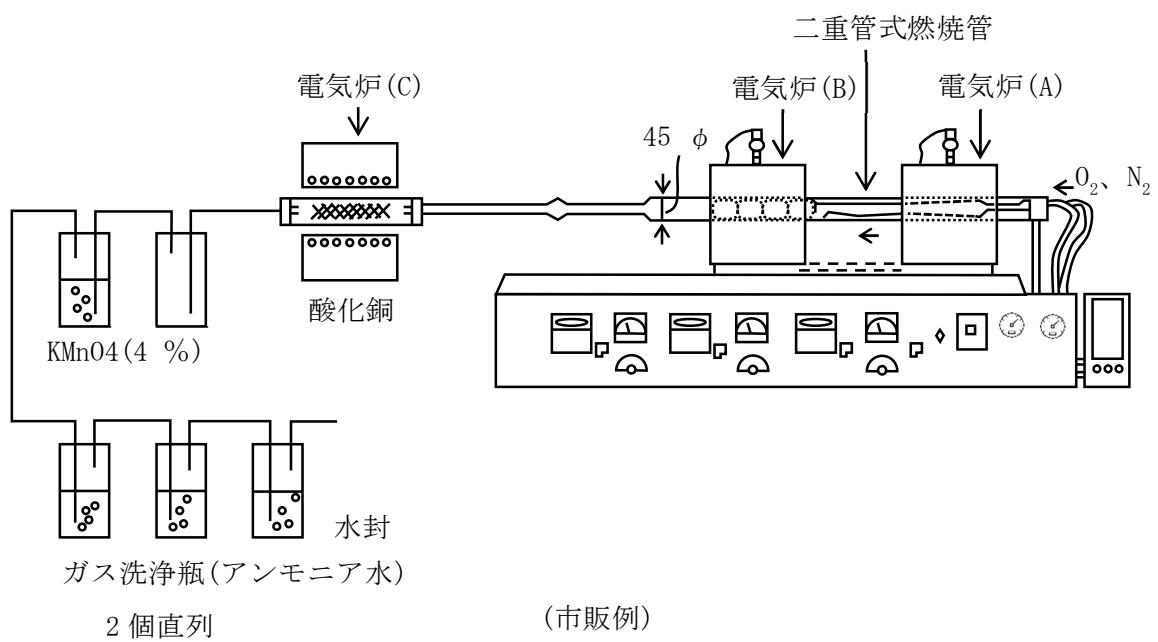


図4-1 試料燃焼装置

## 第5章 生物

農畜産物、水産物等の生物試料中の有機物を対象とする。

試料は燃焼し易くするために凍結乾燥し、酸素及び窒素気流中で加熱燃焼して有機物を二酸化炭素と水に酸化分解し、二酸化炭素をアルカリ溶液中に捕集する。

### 5.1 試料採取

土試料の採取方法は、放射能測定法シリーズ No. 16「環境試料採取法」及び No. 35「緊急時における環境試料採取法」を参照する。

#### 5.1.1 試料採取量

炭素 1 g を回収するためには、少なくとも 3 g 乾物以上の供試量が必要であり、含水率の多少にもよるが、試料採取量は分析用、保存用などを含めて新鮮物として少なくとも 50～100 g 程度とする。また、分析法によっては、必要とする炭素量が異なるので、採用する分析法に応じて採取量を決めなければならない。

### 5.2 試料調製

生物試料については、含有水分を真空凍結乾燥により取り除いた後、燃焼により発生する二酸化炭素を捕集する。ただし、土壌試料と同様にあらかじめ炭化処理を行ってから燃焼させるほうがよい。<sup>11</sup>

試料調製にかかる時間は、1 試料あたり 8～10 時間程度である。

#### 5.2.1 試薬、器具及び装置

##### (a) 装置

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| ・ホモジナイザー(ミキサー等)          | 1 台 |
| ・冷凍庫                     | 1 台 |
| ・真空凍結乾燥機                 | 1 式 |
| ・試料燃焼装置(可動式管状炉、図 4-1 参照) | 1 式 |

<sup>11</sup> 基本的な燃焼操作は土壌試料と同じであるが、生物試料の場合、その大部分が有機物であるため、急激な燃焼反応を起こさないように、まず窒素気流中 500 °C 程度で炭化し、徐々に酸素ガスの割合を増やし、最終的には 100 % 酸素気流中 1000 °C で完全に灰化させるとよい。



・または、迅速試料燃焼装置(ボンベ式、図 5-1 参照)

1 式

(b) 器具

・ 4. 2. 1 に同じ。

(c) 試薬

・ 4. 2. 1 に同じ。

## 5. 2. 2 操作

### 5. 2. 1. 2 図 4-1 の試料燃焼装置を用いる場合

- (1) 生物試料(海産生物、肉、野菜等)は原則としてミキサーを用いて、均一に混合する。
- (2) 均一に混合した試料を、冷凍庫で冷凍し、真空凍結乾燥機で真空乾燥する。
- (3) 乾燥開始後の重量の経時変化を記録し、ほぼ水が出ない程度まで乾燥を続ける。(1 日～1 週間程度)
- (4) 生供試量は含有水分量により異なるが、乾燥後の重量で約 5～10 g 程度をはかり取り(炭素 2～4g 程度)、燃焼管内管に詰める。
- (5) 以下、4. 2. 2(2)～(13)の操作を行う。

### 5. 2. 2. 2 図 5-1 の迅速試料燃焼装置を用いる場合

市販の装置を用いるベンゼン合成法では、生物試料(米、野菜、牛乳等)の場合、専用の迅速試料燃焼装置(図 5-1)を用いて、直接二酸化炭素を得ることができ、装置内のストレイジタンクに捕集することができる。これにより、燃焼により発生した二酸化炭素を一旦炭酸カルシウムの形に変換することなく、炭化リチウムの生成操作を行うことができる。

なお、ベンゼン合成に必要な二酸化炭素の捕集量が 10 L 程度になる生物試料の目安量は次のとおりである。

米:17 g、原乳(乾):12 g、葉菜(乾):15 g、海藻(乾):15 g

(a) 装置

・ 市販の迅速試料燃焼装置(図 5-1 参照)

- ・市販のベンゼン合成装置(図Ⅱ-2-4 参照)

(b) 試薬

- ・酸素ガス(純度 99.7 %以上)
- ・寒剤:ドライアイス-アルコール
- ・液体窒素

(c) 操作

- (1) 試料燃焼装置内に二酸化炭素の捕集量が 10 L 程度になる量の試料を入れる。
- (2) 点火ヒューズ(長さ 10 cm)を端子間に接続し、ヒューズが試料に軽く触れるようにセットする。
- (3) 試料燃焼装置のオーリングを点検し、オーリングにシリコングリスを塗ってからセットする。
- (4) 試料燃焼装置の蓋を取付金具で確実に取り付ける。
- (5) ベンゼン合成装置本体のジョイント-1 に試料燃焼装置の接続ジョイントを接続し、試料燃焼装置内の空気を排気する。
- (6) 専用レギュレータ及びガス充てん器を用い、試料燃焼装置に酸素ガスを約 20 kg/cm<sup>2</sup>まで充てんする。
- (7) ガス充てんが終了したらガス充てん器を外し、試料燃焼装置のガス充てん側のバルブ及びゲージのバルブを閉じる。
- (8) 点火ケーブルの一端を試料燃焼装置の着火端子に、もう一端を着火装置の「10 cm 端子」に接続し、着火スイッチを押して試料を燃焼させる。
- (9) 試料燃焼装置が冷えるのを待ってから、ベンゼン合成装置のジョイント-1 に試料燃焼装置の接続ジョイントを接続する。
- (10) ベンゼン合成装置の二酸化炭素トラップラインを真空排気した後、バルブ(V-9)を閉じる。
- (11) トラップ-1(T-1)をドライアイス-アルコールで、トラップ-2(T-2)及びトラップ-3(T-3)を液体窒素で冷却する。
- (12) 燃焼装置の排気バルブを極めてゆっくり開け、ゲージ(G-1)の圧力が-20~-15 "Hg<sup>12</sup>まで上昇したら、バルブ(V-9)を少し開け、排気しながら二酸化炭素を捕集す

<sup>12</sup> "Hg は「インチ Hg」を意味しており、ここで用いている市販のベンゼン合成装置において採用されている。

る。

- (13) 燃焼装置内の大部分のガスが排気され、ゲージ(G-1)の圧力が $-25$  mmHgまで下がったら、バルブ(V-1)、(V-5)、(V-9)を閉じる。
- (14) トラップから液体窒素を取り外しゲージ(G-5)の圧力変化に注意しながらバルブ(V-9)を開けて真空排気する。
- (15) バルブ(V-9)を閉じ、バルブ(V-11)、(V-12)、(V-13)を順次開けストレージタンクに二酸化炭素を貯める。
- (16) トラップに捕集された二酸化炭素が全て気化したら、バルブ(V-12)、(V-13)を閉じた後、マイクロトラップを液体窒素で冷却しトラップ及びライン内にある二酸化炭素を集める。
- (17) バルブ(V-11)を閉じた後、バルブ(V-12)、(V-13)を開き、マイクロトラップの液体窒素を取り外して、二酸化炭素をストレージタンクに入れる。

以降の操作は、7章7.2②のベンゼン合成操作と同様。

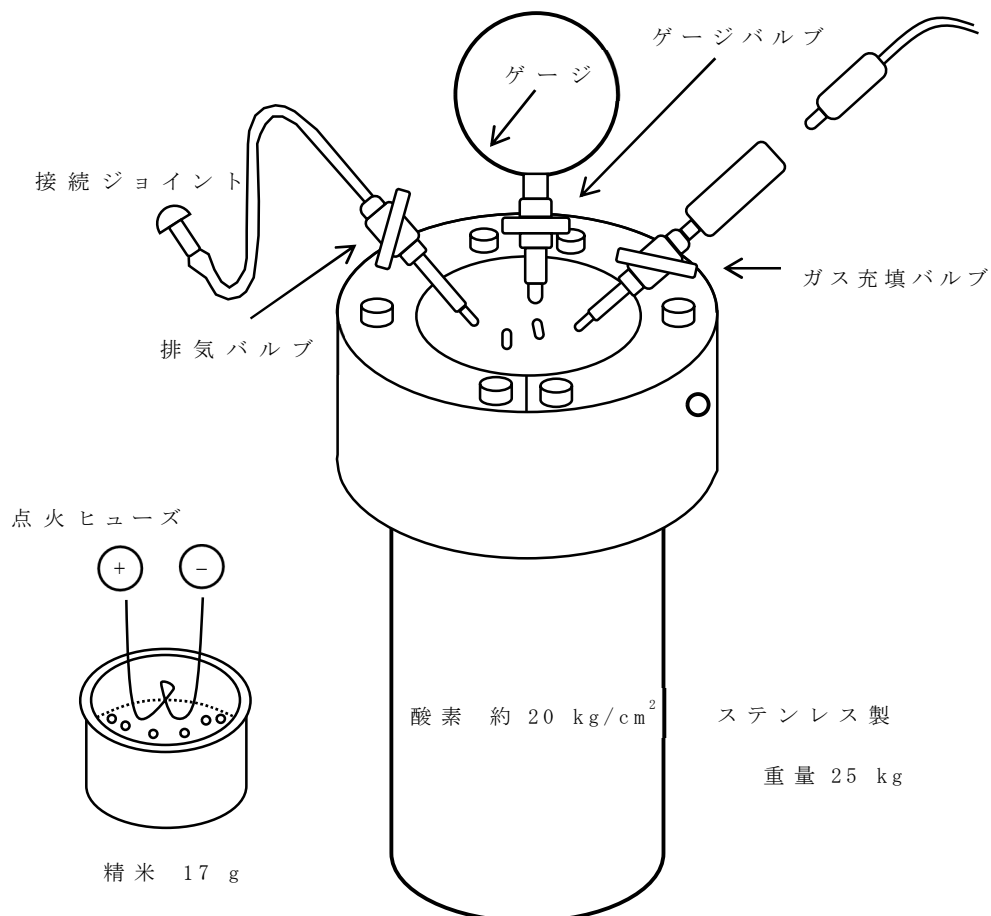


図 5-1 迅速試料燃焼装置(市販品)

## 第6章 測定

計数効率の決定のために NIST シュウ酸と大理石から計数効率決定用標準試料(以下「標準試料」という)及びブランク試料を調製する。

ベンゼン合成法では、測定試料自体(ベンゼン)が優れたシンチレーション特性を示し、かつ高純度であるため、そのシンチレーションスペクトルの形状については測定試料間で差が見られない。このため、一旦設定した測定条件下では、常に計数効率は安定している。

このことから、分析の都度 NIST シュウ酸から標準試料を作製する必要はなく、計数効率の定期的なチェックのために作製する程度でよい。

### 6.1 ブランク測定用試料の調製

大理石から炭酸カルシウムを調製し、試料と同様の処理をしてブランク測定用試料を作製する。

#### 6.1.1 試薬及び器具

##### (a) 器具

- ・ 三角フラスコ：容量 1 L、3 個
- ・ 導入管 1 個、図 I-5-1 及び I-5-2 参照
- ・ ガスコンロ：1 台
- ・ ろ過器(ブフナー漏斗(9 cm φ))：1 式
- ・ ろ紙(5 種 C, 9 cm φ)
- ・ 磁製皿：1 式

##### (b) 試薬

- ・ 大理石：試薬大理石をそのまま用いる。
- ・ 塩酸(1+1)：特級試薬塩酸 1 容と純水 1 容を混合する。
- ・ アンモニア水：特級試薬アンモニア水をそのまま用いる。
- ・ 塩化カルシウム：特級試薬塩化カルシウム(無水または二水和物)をそのまま用いる。
- ・ 酸化カルシウム：特級試薬酸化カルシウムをそのまま用いる。

## 6.1.2 操作

(a) 二酸化炭素を含まないアンモニア水の調製(図 6-1 参照)

- (1) 純水 500 mL を沸騰させて溶存する二酸化炭素を追い出し、三角フラスコ(A)に入れる。
- (2) もう一方の三角フラスコ(B)に酸化カルシウムの粉末とアンモニア水を入れる。
- (3) (A)及び(B)を導入管でつなぐ。
- (4) (A)を氷浴中で冷却する。
- (5) (B)を弱く加熱し、発生するアンモニアガスを(A)に吹き込み、二酸化炭素を含まないアンモニア水とする。

(b) 大理石の分解と試薬ブランク用炭酸カルシウムの調製(図 6-2 参照)

- (1) 大理石を適当に砕き、空の三角フラスコ(B)に入れる。
- (2) (B)に塩酸を加え、二酸化炭素を発生させる。
- (3) (B)内の空気が発生した二酸化炭素で置換された後、(B)に導入管をセットする。
- (4) 前項(3)で調製した二酸化炭素を含まないアンモニア水を入れた三角フラスコ(A)と導入管の他端をつなぐ。この際、導入管の先端がアンモニア水中に入るようにして、二酸化炭素をアンモニア水に吸収させる。
- (5) 反応が終了したら、この吸収液を加熱し、かくはんしながら、塩化カルシウムを少しずつ加え、炭酸カルシウムの沈殿を生成させる。
- (6) この沈殿を 30 分程度加熱熟成し、沈殿が沈降したのち、上澄みに熱塩化カルシウム(飽和)溶液を 2~3 滴加え、白濁しないことを確認する。白濁した場合、加えた塩化カルシウムの量が足りないので再び(5)の操作を繰り返す。
- (7) 沈殿をブフナー漏斗(ろ紙 5 種 C)を用いて吸引ろ過し、乾燥する(110 °C、4 時間以上)。ポリ袋に入れ密封し、デシケーター中に保存する。

## 6.2 効率決定用標準試料の作製

NIST シュウ酸は、その炭素 14 濃度が正確に標定されているので、測定器の校正用線源として用いられる。

その作製にあたっては、図 6-3 に示す装置を用いて湿式分解するか、または図 6-4 に示す燃焼装置を用いて酸素気流中で乾式分解し、共に発生する二酸化炭素をアンモニア水中に捕集する。この溶液に塩化カルシウムを加えて炭酸カルシウムとした後、その一定量をはかり

取り、試料と同様の処理を行って標準試料を作製する。

### 6.2.1 湿式分解法

シュウ酸の湿式分解装置を図 6-3 に示す。

#### (a) 試薬

- ・ NIST シュウ酸二水和物 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )<sup>13</sup>
- ・ 過マンガン酸カリウム-硫酸溶液(シュウ酸分解用)：特級試薬過マンガン酸カリウム 12 g を純水(脱気済み)260 mL に溶解し、特級試薬硫酸 40 mL を徐々に加える。
- ・ 過マンガン酸カリウム溶液(酸化用)：特級試薬過マンガン酸カリウム 3.5g を純水(脱気済み)250 mL に溶解する。
- ・ 硝酸銀溶液：特級試薬硝酸銀 10 g を純水(脱気済み)250 mL に溶解する。
- ・ 重クロム酸カリウム-硫酸溶液：特級試薬重クロム酸カリウム 5 g を純水(脱気済み)210 mL に溶解し、特級試薬硫酸 40 mL を加える。
- ・ アンモニア水(1+1)：特級試薬アンモニア水 1 容と純水(脱気済み)1 容を混合する。
- ・ 塩化カルシウム：特級試薬塩化カルシウム(無水または二水和物)をそのまま用いる。

#### (b) 器具

- ・ エアポンプ：吸引速度 100 mL/分程度 1 式
- ・ ウォルター式ガス洗浄びん：容量 250 mL 5 本
- ・ ガラスフィルター式ガス洗浄びん：容量 500 mL 2 本  
(またはウォルター式ガス洗浄びんでもよい)
- ・ 三口フラスコ：容量 500 mL 1 個
- ・ 分液漏斗：容量 300 mL 1 本
- ・ サンプリングバッグ(アルミニウムバッグ)<sup>14</sup>：容量 5 L 1 個
- ・ シリコン樹脂チューブ

<sup>13</sup> 天然レベルの炭素 14 の標準体として、NIST から入手できる。1992 年現在の <sup>14</sup>C 比放射能については、解説を参照されたい。

<sup>14</sup> サンプリングバッグは「アルミニウムバッグ」という商品名で販売されており、無機ガスに対して透過、吸着を生じないので、無機ガスのサンプリングに適している。

- ・ろ過器(ブフナー漏斗(9 cmφ)) : 1 式
- ・ろ紙(5 種 C, 9 cmφ)
- ・磁製皿 : 1 式
- ・窒素ガス(純度 99.999 %)
- ・スターラー : 1 式

(c) 操作(図 6-3 参照)

- (1) NIST シュウ酸 16 g を三口フラスコにはかり取る。
- (2) ガス洗浄びん①に過マンガン酸カリウム溶液を 250 mL 入れる。
- (3) ガス洗浄びん②に硝酸銀溶液を 250 mL 入れる。
- (4) ガス洗浄びん③に重クロム酸カリウム-硫酸溶液を各々 250 mL 入れる。
- (5) 分液漏斗に過マンガン酸カリウム-硫酸溶液を 300 mL 入れる。
- (6) ガス洗浄びん④及び⑤にアンモニア水(1+1)を各々 400 mL ずつ入れる。
- (7) 図 I-5-3 のように装置を組み立てる。
- (8) 系内の空気をボンベからの窒素ガスで置換する。
- (9) サンプルングバッグに窒素ガスを 2 L 程度入れる。
- (10) エアポンプを起動し、サンプルングバッグ内の窒素ガスを流速 100 mL/分で吸引する。
- (11) 過マンガン酸カリウム-硫酸溶液を少しずつ滴下して、シュウ酸を分解する。滴下した溶液の色が褐色になるが、しばらくすると白くなるので、さらに少量の過マンガン酸カリウム-硫酸溶液を加えるようにする。
- (12) 発生した一酸化炭素をガス洗浄びん①から③に順次通して、完全に二酸化炭素に酸化し、ガス洗浄びん④及び⑤のアンモニア水中に捕集する。
- (13) 分解が終了したら、発生した二酸化炭素の一部がサンプルングバッグ中にも存在しているので、ボンベからの窒素ガス(約 2 L)でサンプルングバッグ内を洗浄し、そのガスをガス洗浄びん①から③を経てガス洗浄びん④及び⑤のアンモニア水中に通す。
- (14) ガス洗浄びん④、⑤のアンモニア水(1+1)をビーカーに移し、加熱して塩化カルシウムと反応させ、炭酸カルシウムとする。
- (15) 炭酸カルシウム沈殿をろ別乾燥後、重量を測定して回収率(通常 95 %以上)を計算する。ポリ袋に入れ密封し、デシケーター中に保存する。

## 6.2.2 市販ベンゼン合成装置を用いる場合の湿式分解法

### (a) 器具

- ・天秤(秤量最小読み取り 0.01 g)

### (b) 試薬

- ・NIST シュウ酸二水和物( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- ・硫酸：特級試薬硫酸をそのまま用いる。
- ・過マンガン酸カリウム：特級試薬過マンガン酸カリウムをそのまま用いる。
- ・過マンガン酸カリウム－硫酸混液：特級試薬過マンガン酸カリウム 12 g を純水(脱気済み)260 mL に溶解し特級試薬硫酸 40 mL を徐々に加える。
- ・ドライアイス
- ・液体窒素

### (c) 操作

市販のベンゼン合成装置を用いた場合の NIST シュウ酸による標準試料の作製法を述べる。自作によるベンゼン合成装置を用いる場合は、NIST シュウ酸を湿式あるいは乾式分解して得られる炭酸カルシウム試料からベンゼンを合成すればよい。

酸分解フラスコを用いて NIST シュウ酸を分解し、二酸化炭素を生成させ、これを捕集する。NIST シュウ酸の測定は、炭素 14 濃度が標定されていることから測定器の校正用線源として使い、ベンゼン合成操作及び測定までの一連の操作は相互汚染の無いよう慎重に行う。

- (1) NIST シュウ酸約 24 g を酸分解フラスコに入れ、純水 225 mL とかくはん子を入れて溶解する。
- (2) 酸分解フラスコに硫酸 15 mL をかくはんしながら加える。
- (3) 500 mL コニカルビーカに過マンガン酸カリウム 18 g を取り、純水 300 mL を加えたのち硫酸 7.5 mL をよくかくはんしながら加える。
- (4) 調製した硫酸－過マンガン酸カリウム混液を酸分解フラスコ用の分液漏斗に移す。
- (5) 酸分解フラスコと分液漏斗を組立て、ベンゼン合成装置本体(図 II-2-4)のジョイント-1 に接続する。
- (6) トラップ-1(T-1)をドライアイス－アルコールで、トラップ-2(T-2)、-3(T-3)を液



体窒素で冷却する。

- (7) 酸分解フラスコ内にある空気を排気するため、バルブ (V-17) を開き、次にバルブ (V-14) を「赤」方向にした後、バルブ (V-1) を開いてゲージ (G-1) が  $-25$  "Hg になるまで真空排気しバルブ (V-1) を閉じる。
- (8) 1~2 分程度たったら、バルブ (V-14) を「青」線の方向にバルブ (V-17) を閉じる。
- (9) スターラーのスイッチを入れシュウ酸溶液をかくはんしながらバルブ (V-1) を開ける。
- (10) 硫酸一過マンガン酸カリウム混液をフラスコに少量ずつ滴下し、シュウ酸を分解して二酸化炭素を発生させ、ゲージ (G-1) が  $-15$  "Hg 程度になったら、バルブ (V-2)、(V-3)、(V-4)、(V-5)、(V-6)、(V-8) を開けて二酸化炭素を捕集する。
- (11) 操作 (10) でゲージ (G-1) が  $-20$  "Hg まで圧力が下がったら (V-2) を閉じ、再びゲージ (G-1) が  $-10$  ~  $-5$  "Hg まで圧力が上昇するのを待つ。
- (12) ゲージ (G-1) が  $-10$  ~  $-5$  "Hg まで上昇したらバルブ (V-2) を開けて二酸化炭素を捕集する。この操作は、シュウ酸が全て分解し二酸化炭素の発生がなくなるまで繰り返す。
- (13) シュウ酸溶液の色が透明から褐色に変化して二酸化炭素の発生が止まったら、バルブ (V-2)、(V-9) を開けて、溶液中に溶け込んでいる二酸化炭素も捕集する。
- (14) バルブ (V-1)、(V-2)、(V-9) を閉じたのち、酸分解フラスコをベンゼン合成装置から取り外す。
- (15) ゲージ (G-1) の圧力変化を注意しながら、液体窒素を取り外しバルブ (V-9) を開けて真空排気する。
- (16) バルブ (V-5)、(V-9) を閉じ、バルブ (V-11)、(V-12)、(V-13) を順次開けてストレージタンクに二酸化炭素を貯める。
- (17) トラップの二酸化炭素が全て気化したら、バルブ (V-12)、(V-13) を閉じた後、マイクロトラップを液体窒素で冷却し、トラップ-1 (T-1)、-2 (T-2) にある二酸化炭素を全て集める。
- (18) バルブ (V-11) を閉じたのち、バルブ (V-12)、(V-13) を開き、マイクロトラップの液体窒素を取り外してストレージタンクに入れる。  
以降の操作は、6.3.2.1 (b) のベンゼン合成操作と同様。

### 6.2.3 乾式分解法

シュウ酸の乾式分解装置を図 6-4 に示す。

#### (a) 装置

- ・ 試料燃焼装置(可動式管状炉、図 6-4 参照) : 1 式

#### (b) 器具

- ・ 石英製二重管式燃焼管 : 1 式  
外管 900 mm×40 mm φ、内管 400 mm×30 mm φ
- ・ 石英ウール
- ・ ウォルター式ガス洗淨びん : 容量 500 mL 2 本
- ・ ガラスフィルター式ガス洗淨びん : 容量 250 mL 1 本
- ・ 連結用シリコン樹脂チューブ : 2 m

#### (c) 試薬

- ・ NIST シュウ酸二水和物( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- ・ 酸化銅(助燃剤) : 250 g 程度
- ・ アンモニア水(1+1) : 特級試薬アンモニア水 1 容と純水(脱気済み)1 容を混合する。
- ・ 酸素ガス(純度 99.7 %以上)
- ・ 窒素ガス(純度 99.999 %)

#### (d) 操作(図 6-4 参照)

- (1) NIST シュウ酸 12 g を二重管の内管にはかり取り、その両端に石英ウールを詰める。シュウ酸は内管内部にまんべんなく配置する。
- (2) 二重管の外管(左端)に酸化銅を詰める。その両端に石英ウールを詰める。
- (3) 2 本のガス洗淨びんにアンモニア水(1+1)を各々 500 mL ずつ入れる。
- (4) 図 I-5-4 のように装置を組み立てる。
- (5) 外管に酸素を 50 mL/分で流す。
- (6) 内管に窒素を 40 mL/分で流す。
- (7) 第二燃焼炉を 650 °C に昇温する。
- (8) 内管に酸素を 40 mL/分で流す。
- (9) 第一燃焼炉を燃焼管の右端に置き、400 °C に昇温する。

(10) 第一燃焼炉を 15 分間ごとに 1 cm ずつ左へ移動させ、シュウ酸を燃焼する。

このとき発生した一酸化炭素は助燃剤(酸化銅)により完全に酸化されて二酸化炭素になり、アンモニア水中に捕集される。

(11) 分解が終了したら、酸素及び窒素の供給を止める。

(12) ガス洗淨びん中のアンモニア水(1+1)をビーカーに移し、加熱して塩化カルシウムと反応させ、炭酸カルシウムとする。

(13) 炭酸カルシウム沈殿をろ別乾燥後、重量を測定して回収率(通常 95 %以上)を計算する。ポリ袋に入れ密封し、デシケーター中に保存する。

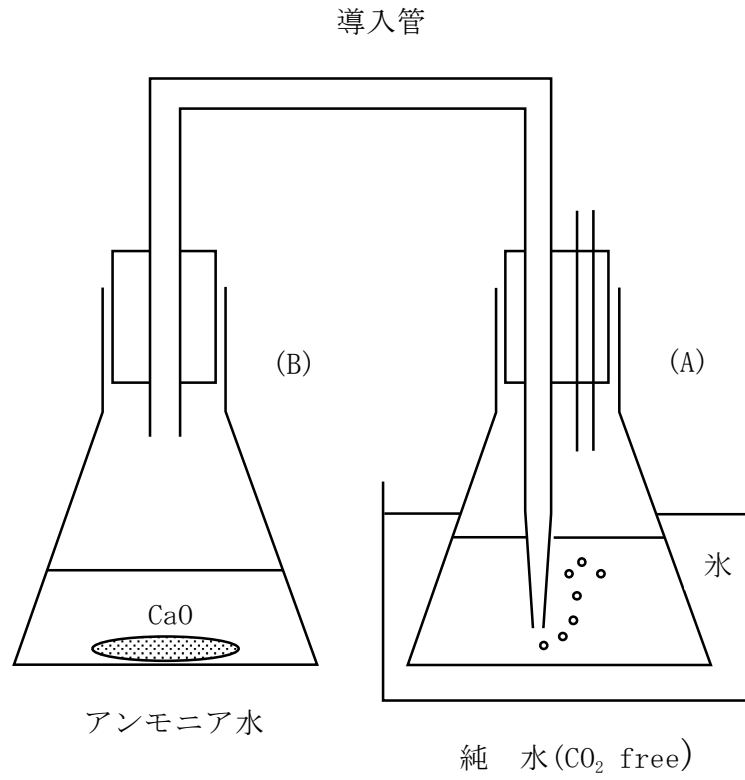


図6-1 二酸化炭素を含まないアンモニア水の調製

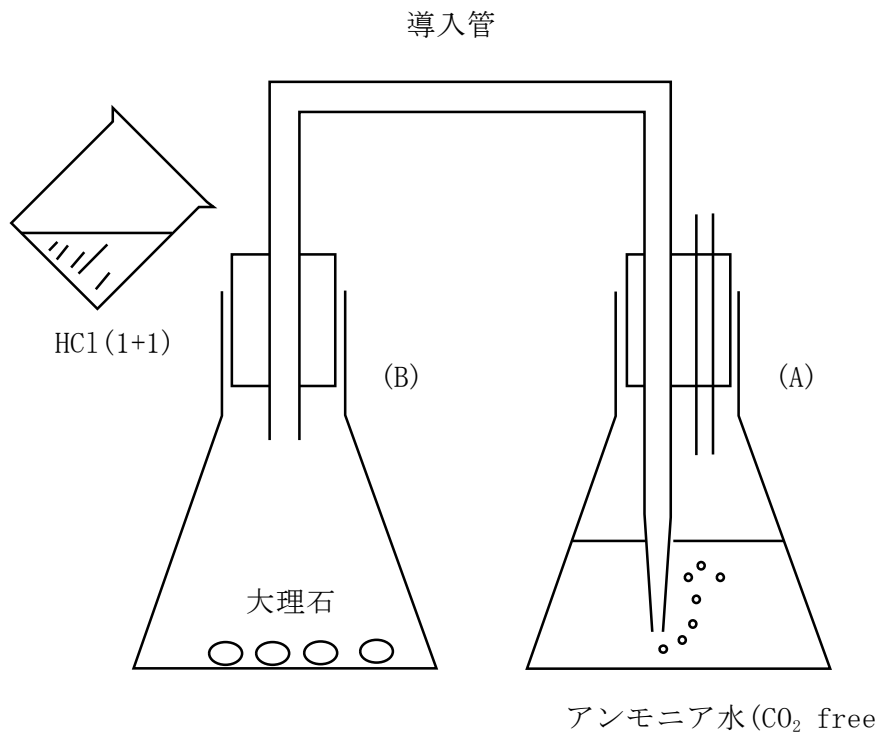


図6-2 大理石の分解及び二酸化炭素捕集装置

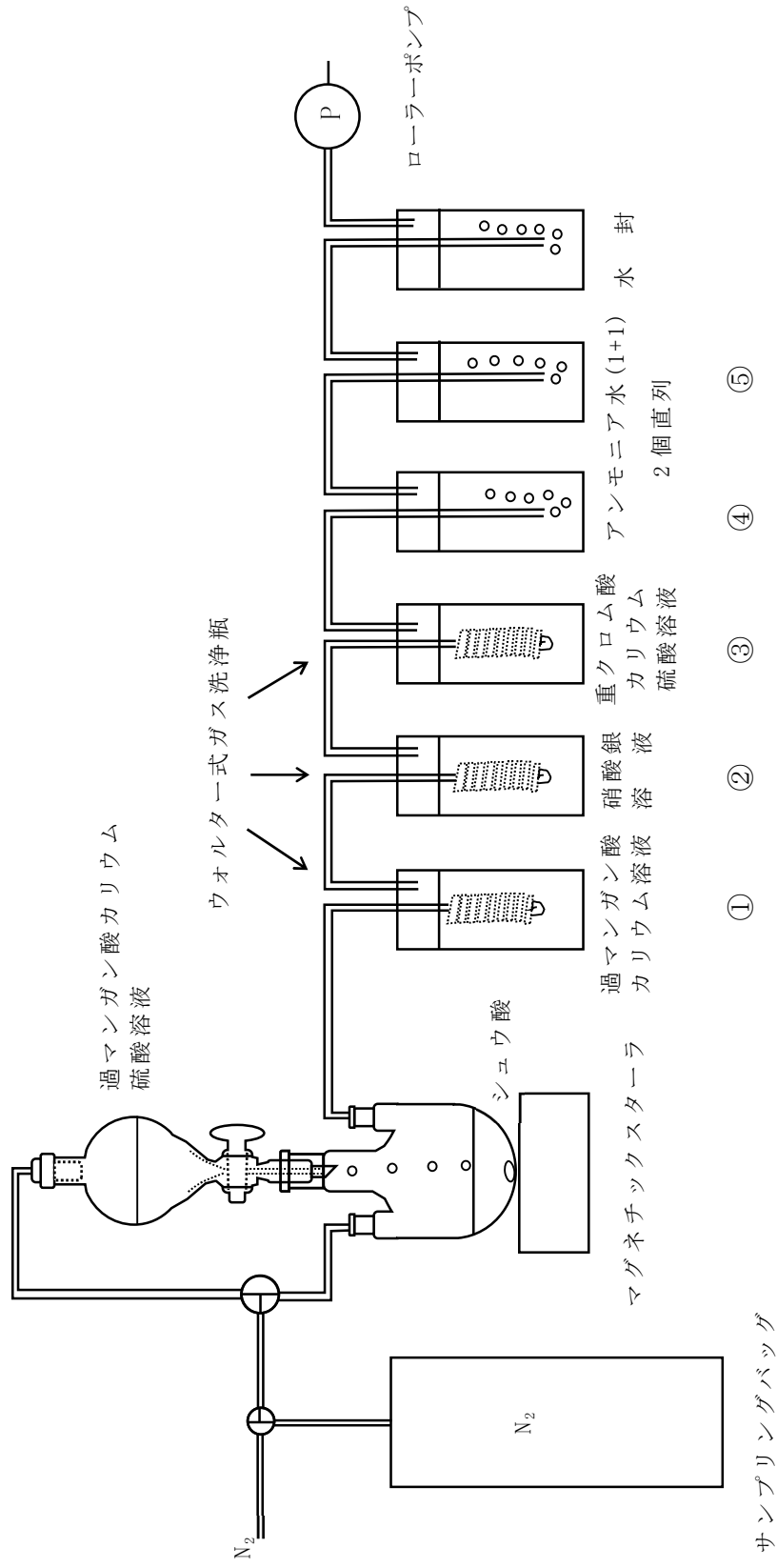


図6-3 シュウ酸酸化一酸化炭素捕集装置

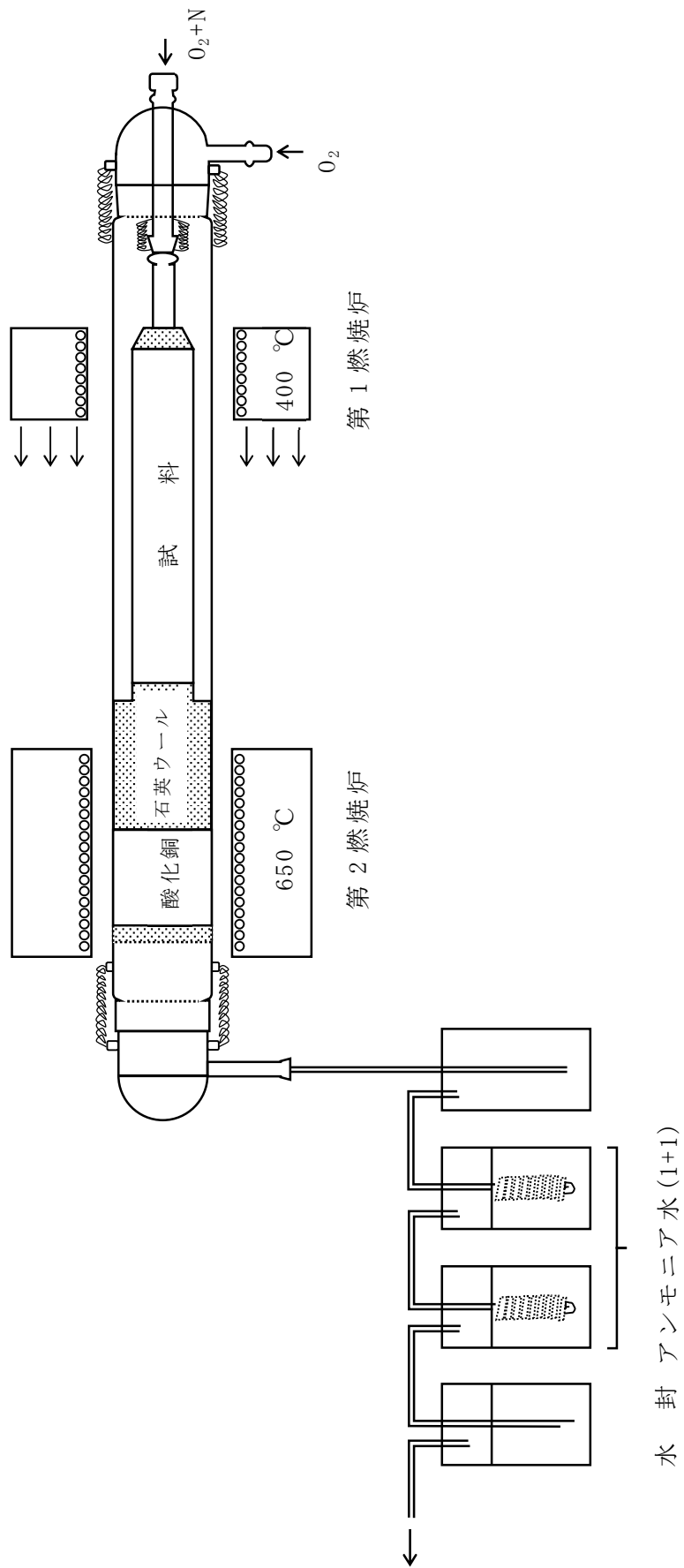


図6-4 シュウ酸の乾式分解装置

### 6.3 ベンゼン合成法による液体シンチレーション測定法

二酸化炭素から単位重量当たりの炭素量が最も多いベンゼンを合成してからシンチレータ溶液と混合し、測定する方法(以下「ベンゼン合成法」と表記する。)である。

第2、3、4及び5章の方法で調製した炭酸カルシウムから、二酸化炭素を発生させ、ベンゼンを合成し、シンチレータと混合して測定試料とする。

ベンゼン合成では、炭化リチウムの生成、アセチレンの発生、三量化によるベンゼンの合成という3段階を経て、測定用のベンゼンを得る方法が行われている。

二酸化炭素を用いてベンゼンを合成するまでの過程は、一般に次に示すとおりである。(図6-5 フローシート参照)



二酸化炭素を発生させるために用いる酸として、過塩素酸またはリン酸が用いられる。

この際、あまり急激に酸を注ぐと泡が発生して、試料粉末と共に反応容器に充満し溢れだす。進行状態を見ながら容器を揺り動かす等をして、試料にまんべんなく酸が行き渡るようにゆっくり注ぐのがよい。



二酸化炭素と金属リチウムの反応で炭化リチウム( $\text{Li}_2\text{C}_2$ )を生成する過程は、耐圧性の金属容器に金属リチウムを入れ真空にした後、容器の底をバーナー等で加熱し、二酸化炭素と少しずつ反応させる。

この反応は発熱反応のため初期の段階は容器の底の灼熱状態を見ながら600℃程度に止め、反応が自発的に進行し始めた後、容器内の圧力を監視しながら二酸化炭素と徐々に反応させる。

全ての二酸化炭素を流し込んだ後、約800℃で30分以上強熱し、反応を完結させる。生成反応後、反応容器の底を水で冷し室温まで冷却する。炭化リチウム( $\text{Li}_2\text{C}_2$ )の生成を95%以上の収率で行うことができる。



アセチレンガスの発生は、反応容器を一度十分に真空に排気した後、純水を少しずつ注ぎながら行うが、用いる水は二酸化炭素を含まないように沸騰させるとよい。また、トリチウムを含まない水を用いるのが理想的であるが、トリチウムの最大β線エネルギーが18 keVと低く、最大β線エネルギー156 keVの炭素14の測定には

あまり妨害とはならない。

(4) ベンゼンの合成:  $3 \text{ C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$  (触媒反応)

アセチレンの三重合によるベンゼンの合成では、触媒の調製と活性化が重要である。触媒はアルミナ担体の表面に五酸化バナジウムを付着させ活性化させたもの、また市販されている触媒を、使用直前に活性化したものを用いる。

アセチレンの三量化反応は、初めアセチレンの圧力を少し高めにする必要がある。

最初の 30 分間はかなり急速に反応が進行するが、後は徐々にしか進まない。この反応は発熱反応なので、触媒の入ったカラムを氷冷することも反応を早め、収率を高めるために有効である。使用する触媒の量はベンゼン 1 g 当たり約 2 g 必要である。

この場合の化学取率は 85 % 以上であり、三量化の際の同位体効果は無視し得る。

図 II-2-2 に示すベンゼン合成装置(自作例)を用いて、炭酸カルシウムからベンゼンを合成する場合、分析所要日数は 1 試料あたり約 2 日である。

### 6.3.1 自作したベンゼン合成装置を使用した場合

#### 6.3.1.1 試薬、器具及び装置

試薬は日本工業標準規格(JIS) 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。

(a) 装置

- ・ベンゼン合成装置：1 式(図 6-6、6-7 参照)
- ・電気炉 1 台

(b) 器具

- ・真空デシケーター：金属リチウム保管用
- ・デュワーびん：容量 500 mL 5 本
- ・ジャッキ：5 個
- ・スターラー：1 式



(c) 試薬

- ・過塩素酸：過塩素酸(60%)
- ・エタノール：エタノール
- ・石英ウール（もしくはシール栓）
- ・液体窒素：1 試料あたり 10 L 程度を必要とする。
- ・ベンゼン重合用触媒：五酸化バナジウム触媒<sup>15</sup>  
（または三価クロムアルミナペレット）
- ・金属リチウム：ホイール状またはロッド状のもので、純度 99.8%以上のものを用いる。<sup>16</sup>なお、オイル漬けの金属リチウムは炭素の汚染のおそれがあるため使用しないこと。
- ・純水：1~2L(使用直前に脱気する)
- ・氷：約 1 cm<sup>3</sup>角（低圧反応槽冷却用）
- ・真空グリース：シリコン及びハロゲン不使用

---

<sup>15</sup> 0.5~1mm の粒度の活性アルミナ 100 g に対し、メタバナジン酸アンモニウム(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)10 g を加え、かぶる程度の水を加えて加熱かくはんし、溶解する。一晩放置後、水洗し、110 °Cで乾燥し、デシケーター中に保存する。使用済みの触媒は、電気炉を用いて 400~500 °Cで焼くことにより簡単に再生され、繰り返し使用できる。

<sup>16</sup> 使用する金属リチウムは、通常真空デシケーター中に保管するが、長期にわたる保存は困難である。アルミニウム製の袋にアルゴンガスで封入されたものが市販されており、分析に使用する量ごとにこれを使用するとよい。

### 6.3.1.2 操作

#### (a) 真空ラインの漏れ確認及び真空排気操作

- (1) 真空ライン中の液体窒素トラップ N を液体窒素で冷却する。<sup>17</sup>
- (2) 真空ポンプ (油回転ポンプ) を始動する。
- (3) 真空ライン中の全てのバルブが閉じていることを確認した後、バルブ O を開ける。  
ラインの真空度 (真空漏れの有無) を確認するため、ポンプに近い方のバルブから開ける。
- (4) バルブ M を開ける。
- (5) バルブ Q を開ける。  
バルブ R を開ける。
- (6) バルブ B を開け、ピラニ真空計で真空度が  $0.667 \text{ Pa}^{18}$  以下になるまで真空排気する。
- (7) バルブ L を開け、ピラニ真空計で真空度が  $0.667 \text{ Pa}$  以下になるまで真空排気する。
- (8) バルブ I を開け、ピラニ真空計で真空度が  $0.667 \text{ Pa}$  以下になるまで真空排気する。
- (9) バルブ H を開け、ピラニ真空計で真空度が  $0.667 \text{ Pa}$  以下になるまで真空排気する。
- (10) トラップ L のバルブ S 及び T を開け、同様に真空度を確認する。
- (11) トラップ I のバルブ V 及び W を開け、同様に真空度を確認する。
- (12) トラップ D 及び E の各バルブを開け、同様に真空度を確認する。なお、トラップ D は予め重量を測定しておく。
- (13) ガス溜め (6L) のバルブ P を開け、同様に真空度を確認する。
- (14) 下側のラインのバルブを全て開き、真空度が  $0.667 \text{ Pa}$  以下になるまで真空排気する。
- (15) バルブ F を開け、マンオメータ (デジタル方式が使いやすい) の読みを、ゼロ調整つまみにより、 $0.0 \text{ mmHg}$  (小数点以下 1 桁まで表示される) に調整する。
- (16) 真空ライン中のバルブ O 以外の全てのバルブを一旦閉じる。この時、真空ポンプに対して遠いバルブから順次閉める。

<sup>17</sup> これは真空ポンプからの油がライン内に拡散しないようにするため、及びライン中の水分がポンプ内に入るのを防止するためである。操作中常にこの液体窒素が十分入っているよう注意する。

<sup>18</sup> 分析法で多く用いられている圧力の単位は、主に Torr(mmHg)であるが、国際単位系(SI)で用いられる Pa(パスカル)との関係を以下に示す。

$$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg} = 1.333 \times 10^2 \text{ Pa}$$

(b) 寒剤の準備

(1) 液体窒素－エタノール寒剤(-70 ℃以下)をデュワーびん中に調製する。

(c) 触媒の活性化

(1) 重合触媒を活性化する。<sup>19</sup>

五酸化バナジウム触媒 120 g を磁製皿に入れ、温度 500 ℃の電気炉で4時間以上加熱する。電気炉は密閉式の物ではなく、炉内の空気(酸素)が常に交換されるような通気孔の付いているものが良い。密閉式のものを用いた場合は、試料交換口のドアを少し開けて加熱すると良い。

(d) 試料(炭酸カルシウム)の分解

(1) 試料(炭酸カルシウム)20 g 程度を試料分解装置の反応容器(300～500 mL)に入れる。このとき容器の壁にはできるだけ付着しないように、容器の底部分に入れるとよい。

(2) かくはん子を入れ、さらに脱気水約 10 mL を加えて試料を全体的に湿らせる。これは過塩素酸を滴下する際の試料容器壁への飛散を防ぐためである。

(3) 過塩素酸を分解に必要な量<sup>20</sup>だけ、滴下漏斗に入れる。

(4) 滴下漏斗の上部コックの接合部分に真空グリースを塗り、漏れの無いことを確認する。

(5) スターラー本体を反応容器下部にセットする。

(6) 石英ウール(もしくは丸めたシール栓)をバルブ J と反応容器の接合部分に詰め、反応容器を真空ラインの所定の位置にセットする。<sup>21</sup>

(7) 滴下漏斗を反応容器にセットする。

(8) 真空ラインの全てのバルブが閉じていることを確認した後、バルブ M、L 及び J を開け、反応容器中を約 3 分間真空排気する。

(9) バルブ L を閉じる。<sup>22</sup>

(10) トラップ K を液体窒素で冷却する。(トラップ下部より 5 cm 位までを冷却すればよい)

<sup>19</sup> このとき触媒の色は黒褐色から黄緑色に変化する。加熱の目的は、不純物の除去及び触媒の活性化である。特に水分が吸着していると反応性が悪くなる。

<sup>20</sup> 炭酸カルシウム 25 g を分解するには 55 mL の 60 % 過塩素酸が必要である。

<sup>21</sup> 過塩素酸の泡がラインの中に飛び散らないようにするためである。

<sup>22</sup> 分解反応中はこのバルブは閉じたままにしておく。開けておくと二酸化炭素が逃げてしまう。

- (11) 滴下漏斗のコックを開け、過塩素酸を少しずつ滴下し、試料を分解する。ここで発生する気体は二酸化炭素と水蒸気である。
- (12) トラップ K に二酸化炭素が付着するのを確認する。
- (13) 分解反応がおさまるのを待ち、再度、過塩素酸を少しずつ滴下する。ある程度滴下した後、スターラーを回転させながら、この操作を繰り返し、試料を全て分解する。
- (14) 分解終了後、バルブ J を閉じる。
- (15) 滴下漏斗の上部コックを開け、反応容器内を大気圧にする。
- (16) 反応容器部分は取り外し、洗浄した後、乾燥する。

(e) 二酸化炭素の精製

- (1) トラップ L をドライアイス-アルコールで冷却する。(水分除去用)
- (2) バルブ S、Q、R 及び E を開け、トラップ L から上部ラインを通してトラップ E までを、真空度が 0.667 Pa (0.005 Torr) 以下になるまで真空排気する。
- (3) (2) で開けたバルブを閉じる。
- (4) トラップ K にセットしてある液体窒素のデュワーびんを少し持ち上げ(液体窒素液面を上げる)、バルブ L を少し開け、少量の空気を真空排気する。
- (5) バルブ L 及び M を閉じる。
- (6) トラップ E を液体窒素で冷却する。
- (7) バルブ T、S、Q、R 及び E を開ける。
- (8) トラップ K をドライヤーの温風で加温し、二酸化炭素を気化させる。
- (9) 気化した二酸化炭素がトラップ E に捕集されることを確認する。<sup>23</sup>
- (10) トラップ L に水が溜まってくるのを確認する。(水分除去)  
このときのピラニ真空計の指示値は大体 1333 Pa (10 Torr) 位である。
- (11) トラップ K 内の二酸化炭素(及び若干量の水分)が気化するにつれて、しだいにピラニ真空計の指示値が下がり始める。この時、二酸化炭素はトラップ E に移動している。トラップ K の内管部分に若干水分が残るが、無理に加温を続けてはならない。
- (12) バルブ S、T を閉じて、ドライアイス-アルコールトラップを外す。

<sup>23</sup> 気化中はピラニ真空計が振り切れるが、全て気化した後は再び真空度が上がってくる(回復する)。二酸化炭素がトラップ E に捕集されていないと圧が上がって危険であるので、このような場合は再びトラップ K を液体窒素で冷却する。

(13) 真空度が安定するまで、液体窒素による二酸化炭素の捕集を継続し、全ての二酸化炭素をトラップ E に捕集する。(二酸化炭素精製終了)

(14) バルブ E、R 及び Q を閉じる。

(f) 二酸化炭素の回収率測定(回収率を求める場合には以下の操作を行う)

A 系の体積の測定(一度求めておけばその都度実施する必要はない。)

(1) トラップ E の体積を正確に求める。トラップ E 内部に水を満たし、その水をメスシリンダーに移して測定する。(例 188 mL)

(2) 使用するサンプリングバッグに窒素ガスを満たし、バルブ A にセットする。

(3) 真空ライン内部を十分真空排気し、デジタルマノメータの指示値が 0.0 mmHg であることを確認する。

(4) 0 以外の全てのバルブを閉じる。

(5) バルブ E、R、Q 及び F(デジタルマノメータ)を開ける。

(6) バルブ A をゆっくり開け、サンプリングバッグ内の窒素ガスを上部ラインを通して、トラップ E まで拡散させる。このときのデジタルマノメータの指示値(差圧)を確認する。(例 758.0 mmHg)

(7) バルブ A 及び E を閉じる。

(8) バルブ M を開け、再び上部ラインを真空排気する。デジタルマノメータの指示値が再び 0.0 mmHg になるのを確認する。

(9) バルブ Q を閉じ、バルブ P を開ける。

(10) バルブ E を開け、窒素ガスをガス溜めまで拡散させ、そのときのデジタルマノメータの指示値を記録する。(例 21.0 mmHg)

(11) ボイルの法則(PV=一定)により、窒素ガスを拡散させた部分(トラップ E からガス溜め P まで)の体積を求める。

(例  $188(\text{mL}) \times 10^{-3} \times [758.0 \text{ mmHg} / 21.0 \text{ mmHg}] = 6.78 \text{ L}$ )

B 二酸化炭素の収量の計算

(1) バルブ M、H が閉じていることを確認する。

(2) バルブ R、P を開ける。

(3) バルブ B を閉じ、バルブ F を開け、マノメータの指示値が 0.0 mmHg であることを確認する。バルブ E を開け、トラップ E の液体窒素トラップを外す。

- (4) トラップ E をドライヤーの温風で加温し、バルブ H から上部ラインを通して、A(11) で求めたガス溜め及びバルブ Q までの体積既知の部分に二酸化炭素を拡散させる。
- (5) デジタルマノメータの指示値を確認する。最初 0.0 mmHg であった値が、二酸化炭素の気化とともに、しだいに圧力が上昇してくる。(例 544.1 mmHg)
- (6) トラップ E に何も残らないことを確認する。水分が残った場合、トラップ E の下部に丸い水滴が残る。
- (7) トラップ E をドライヤーの冷風で冷却する。温度による膨張で、内圧が上昇するのを防止する。
- (8) 温度計で室温を確認する。(例 24.3 °C)
- (9) 最終的なデジタルマノメータの指示値を確認する。(例 544.1 mmHg)
- (10) 気体の状態方程式( $PV = nRT$ )から、二酸化炭素の収量を計算する。
- (11) さらに、炭酸カルシウムから二酸化炭素に変換した際の炭素の回収率(通常 90 % 以上)を計算する。ここで、気体定数 R は  $62.36[\text{Torr} \cdot \text{L}/\text{mol} \cdot \text{K}]$  である。
- (12) 再度トラップ E を液体窒素で冷却し、二酸化炭素を捕集する。しだいにデジタルマノメータの指示値が初期値(0.0 mmHg)に近づくのを確認する。(この過程は 30 分程度かかる。)

(g) 炭化リチウムの生成

- (1) 実験用手袋(サクラメン等)をする。
- (2) 真空デシケーターから金属リチウム(ホイール状またはロッド状)を取り出す。
- (3) 反応式から所要量(炭酸カルシウム 10 g に対し、リチウム 3.8 g 必要)を切り取り、低压反応槽の底部に入れる。(計算値より 10 % 程度多めに用いる。)
- (4) 低压反応槽に蓋をし、真空ラインと接続する。圧力計を取り付ける。
- (5) バルブ E を閉じる。
- (6) バルブ P を閉じる。
- (7) バルブ M、Q、R、Y 及び X を順次開け、上部ラインから反応槽内を真空排気する。真空ポンプに近い方から小刻みに真空引きするとよい。
- (8) 真空度が上がるのを待つ。この過程は 30 分から 1 時間程度かかる。
- (9) ピラニ真空計の指示値が、0.667 Pa (0.005 Torr) 以下になるのを確認する。
- (10) 低压反応槽に冷却水を流す。
- (11) ガスバーナーで、低压反応槽底部を加熱する。

- (12) 金属リチウム表面の脱ガスにより、一時的に真空度が悪くなる。
- (13) 金属リチウムが溶け出すのを確認する。<sup>24</sup>このとき、金属リチウムは 600 °C 程度の温度に達しており、低压反応槽を軽く揺らして溶けた金属リチウムを底面全体に行き渡らせる。
- (14) バルブ R を閉じる。
- (15) バルブ B(ピラニ真空計)を閉じ、バルブ F(デジタルマノメータ)を開ける。
- (16) バルブ E を開け、トラップ E をドライヤーの温風で加温し、二酸化炭素を気化させ、金属リチウムと反応させる。金属リチウムの表面が黒く変色する。  
(13)～(16)の操作はできるだけすみやかに行う。
- (17) マノメータの指示値がしだいに上昇するのを確認する。<sup>25</sup>
- (18) デジタルマノメータの指示値が、0.0 mmHg 程度になる(反応の終点)まで待つ。
- (19) 反応終了後、バルブ X を閉じる。
- (20) バルブ Y を閉じる。
- (21) 反応槽はさらに 2 時間程度ガスバーナーによる加熱(800 °C)を継続する。金属リチウム表面が、炭化リチウムの生成により灰色に変化することを確認する。
- (22) バルブ X、C 及び P 以外の全てのバルブを開け、ライン内を真空排気する。
- (23) バルブ P を開け、同様に真空排気する。
- (24) 2 時間後、ガスバーナーによる加熱を止める。
- (25) 反応槽をドライヤーの冷風で冷却し、室温に戻す。

#### (h) 触媒の準備

- (1) 真空ラインのバルブを全部閉じる。
- (2) 電気炉(500°C)で加熱処理した触媒 120 g 程度を、熱いうちに触媒カラム C に移し入れる。このとき、触媒の色は黄緑色をしている。
- (3) 触媒カラム C を真空ラインに接続する。
- (4) バルブ M、Q、R、C を順次ゆっくり開け、上部ラインから触媒カラム C を真空排気する。真空度が 0.667 Pa (0.005 Torr) 以下に達するのをピラニ真空計で確認する。

---

<sup>24</sup> 溶ける瞬間に圧力が最大(真空度が最も悪くなる)となり、その後圧力は急激に減少し(真空度が回復する)、1.33 Pa(0.01 Torr)程度を示す。加熱しすぎると、リチウムが蒸気となり、反応槽上部のガラス窓を傷めることがあるので注意する。

<sup>25</sup> 最初、二酸化炭素が気化するため、圧力が 300～400 mmHg 程度まで上がるが、反応が進むにつれて圧力が減少する。

- (5) バルブ C を閉じる。
- (6) 触媒カラム C を氷水で冷却する。

(i) アセチレンの生成

- (1) 炭化リチウムの入った低圧反応槽を氷水で冷却する。
- (2) トラップ I、G をドライアイス-エタノールで冷却する。(水分除去用)
- (3) トラップ K、L を液体窒素で冷却する。(アセチレン捕集用)
- (4) バルブ Q、R を閉じる。上部ラインは使用しない。
- (5) 低圧反応槽に水タンクをセットし、脱気したトリチウムを含まない水 1~1.5L を入れる。
- (6) バルブ L、I が閉じていることを確認する。
- (7) バルブ S を閉じる。
- (8) バルブ X を開ける。
- (9) 水タンクの注入バルブ Z を少し開け、反応槽内に水を少しずつ加え、アセチレンを発生させる。トラップ K 及び L 内部にアセチレンが捕集されてくることを確認する。
- (10) バルブ S を少し開ける。<sup>26</sup>
- (11) バルブ S を閉じて、圧力が上がらなくなることを確認する。<sup>27</sup>
- (12) バルブ X 及び Y を閉じる。
- (13) バルブ H を閉じる。
- (14) バルブ V 及び W を閉じる。
- (15) バルブ S 及び L が閉じていること、またバルブ T が開いていることを確認した後、トラップ L の液体窒素を外す。トラップ L をドライヤーの冷風で加温し、アセチレンを全てトラップ K に移動させる。
- (16) バルブ S、T を閉じる。
- (17) バルブ L を少し開け、真空ポンプで水素ガスを除去する。(10~15 秒)
- (18) バルブ L を閉じる。

---

<sup>26</sup> リチウムの過剰分が水と反応し、水素が発生(圧力上昇)するのでこれを真空ポンプで排気除去するためである(水素はトラップされない)。水素ガス、水蒸気及びアセチレンガスの発生により圧力が上昇するが、あまり圧力が上昇するとアセチレンガスが逃げってしまうので、+200 mmHg 程度以内の増加程度に圧力を維持する。

<sup>27</sup> この時、発生しているガスはアセチレンだけである。  
低圧反応槽の中で、細かい泡(溶存していたアセチレン)の発生した後、大きな泡が発生するようになったら、それは水蒸気によるものであるので、この時点でアセチレンの発生は終了したと判断できる。



(j) アセチレンの精製

- (1) バルブ S を開け、トラップ L の内部を真空排気する。
- (2) バルブ Q、R 及び E を開け、上部ラインからトラップ E までを真空排気する。
- (3) トラップ L をドライアイス-アルコールで冷却(水分除去用)し、トラップ E を液体窒素で冷却する。
- (4) バルブ M を閉じ、バルブ B(ピラニ真空計)を開ける。
- (5) トラップ K の液体窒素を外し、ドライヤーの温風で加温し、アセチレンをトラップ E に移動させる。アセチレンが気化し、圧力が 1333 Pa (10 Torr) 程度まで上昇する。この時、反応管 E 内部にアセチレンが付着するのを確認する。付着が認められない場合、ライン内圧力が異常に上昇するので、再度トラップ K を液体窒素で冷却し、バルブ等の再点検を行う。
- (6) アセチレンが全て気化した後、トラップ K の導入管内部に水分が若干量付着していることを確認する。
- (7) アセチレンがトラップ E に捕集されるにつれ、ピラニ真空計の指示値が下がり始める。
- (8) バルブ S 及び T を閉じる。
- (9) ピラニ真空計の指示値がこれ以上下がらなくなるまで(1.33 Pa~~0.01 Torr~~以下)待つ。
- (10) バルブ M を少し開け(10~15 秒)、上部ラインを通して水素を排出する。
- (11) バルブ E を閉じる。そのままの状態上部ラインをバルブ E までを真空排気する。

(k) アセチレンの回収率測定(回収率を求める場合には以下の操作を行う)

- (1) バルブ Q を閉じる。
- (2) バルブ P を開ける。
- (3) バルブ B(ピラニ真空計)を閉じ、バルブ F(デジタルマノメータ)を開ける。デジタルマノメータの指示値が 0.0 mmHg であることを確認する。
- (4) バルブ E を開け、トラップ E の液体窒素トラップを外す。
- (5) トラップ E をドライヤーの冷風で加温し、バルブ H から上部ラインを通して、ガス溜め及びバルブ Q までの部分(体積既知)にアセチレンを拡散させる。
- (6) 温度計で室温を確認する。(例 24.3 °C)

- (7) デジタルマノメータの指示値を確認する。<sup>28</sup>
- (8) 気体の状態方程式( $PV=nRT$ )から、アセチレンの収量を計算する。ここで、気体定数  $R$  は  $62.36[\text{Torr} \cdot \text{L}/\text{mol} \cdot \text{K}]$  である。二酸化炭素からアセチレンに変換する際の回収率(通常 90 %以上)を計算する。
- (9) 再度トラップ E を液体窒素で冷却し、アセチレンを捕集する。  
しだいにデジタルマノメータの指示値が初期値(0.0 mmHg)に近づくのを確認する。  
(この過程は 30 分程度かかる。)
- (10) バルブ B を開けて、ピラニ真空計の指示値を確認した後、安定になる(13.3 Pa(0.1 Torr)以下)まで液体窒素によるアセチレンの回収を継続する。
- (11) バルブ E を閉じる。

#### (1) アセチレンの重合によるベンゼンの合成

- (1) バルブ H が閉じていることを確認した後、バルブ R を閉じる。
- (2) バルブ E、C を開ける。
- (3) バルブ F(デジタルマノメータ)を開ける。
- (4) 触媒カラム C を氷で冷却しながら、トラップ E の液体窒素トラップを外し、ドライヤーの温風で加温する。重合反応は発熱反応なので冷却することにより、反応を促進することができる。
- (5) アセチレンの気化に伴って触媒の色が褐色に変化するのを確認する。
- (6) 触媒中での重合反応が進むにつれて、デジタルマノメータの指示値が下がる(真空度が良くなる)のを確認する。
- (7) デジタルマノメータの指示値が 3~5 mmHg 程度になったら、触媒カラム C を液体窒素で冷却(約 1 分間)し、アセチレンガスを全て触媒中に引き込む。  
デジタルマノメータの指示値が 0.0 mmHg 程度を示すことを確認する。
- (8) バルブ C を閉じ、液体窒素を外した後、2 時間以上放置する。(長時間放置するほど反応が進む)
- (9) トラップ L、K、I 及び G を取り外して洗浄し、乾燥する。これを再び真空ラインにセットした後、バルブ C を除く全てのバルブを開けて系内を真空排気する。

---

<sup>28</sup> 最初 0.0mmHg であった値が、アセチレンの気化とともに、しだいに圧力が上昇してくる。

(例 263.4 mmHg)

二酸化炭素分子に比べ、アセチレン分子は 2 倍炭素含有量が高いので、二酸化炭素を同じ空間に拡散させた場合に比べ、圧力は約 1/2 になる。

(10) 真空度が 0.667 Pa (0.005 Torr) 以下であることを確認した後、バルブ O、M 以外の全てのバルブを閉める。

(m) ベンゼンの抽出(焼き出し)

- (1) バルブ Q、R 及びトラップ D のバルブを開け、上部ラインから系内を真空排気する。
- (2) バルブ B を開け、ピラニ真空計で真空度が十分に上がっていることを確認する。
- (3) バルブ R を閉じる。
- (4) トラップ D を液体窒素で冷却する。
- (5) バルブ D、C を開ける。
- (6) 触媒カラム C を、マントルヒータで包んで加熱(100~200 °C)する。
- (7) ベンゼンがトラップ D 内部に付着してくるのを確認し、2~3 時間位加熱を継続する。
- (8) ドライヤーで触媒カラム C の上部を加熱し、バルブ C を閉じる。
- (9) トラップ D のバルブを閉じ、液体窒素を外す。
- (10) トラップ D をそのまま放置し、凍っているベンゼンが自然に溶解するのを待つ。
- (11) トラップ D を真空ラインから外して、重量を測定する。
- (12) トラップ D の風袋重量を差し引いて、回収されたベンゼンの重量を求め、保存用ガラスバイアルに移し入れる。ベンゼン重量から回収率(通常 80 %以上)を計算する。
- (13) 合成したベンゼンは冷凍して保存する。

(n) 真空ポンプの停止

- (1) バルブ O を閉じて、真空ポンプを停止させ、リークバルブを開け大気圧に戻す。真空ラインには大気を入れてはならない。これは大気中の水蒸気が入ってしまうためである。
- (2) バルブ M が閉じていることを確認した後、液体窒素トラップ N を外して洗浄し、乾燥する。

(o) 低圧反応槽の空焼き

- (1) ふたを外し、冷却水を流しながら、ガスバーナーで 1~2 時間空焼きする。(反応槽内部の相互汚染を除くため)

### 6.3.2 市販ベンゼン合成装置を使用した場合の操作

現在市販されているベンゼン合成装置を用いたベンゼン合成の工程を図 6-8 に示す。なお、本操作手順は図 6-8 に示すベンゼン合成装置のバルブ操作を示したもので、同様なシステムにのみ適用可能なものである。

炭酸カルシウムから以下の方法で二酸化炭素を発生させ、測定用試料としてベンゼンを合成する。

#### 6.3.2.1 試薬、器具及び装置

##### (a) 装置

ベンゼン合成装置(図 6-8)

##### (b) 試薬

- ・ 金属リチウム
- ・ 五酸化リン
- ・ アスカライト
- ・ ドライアイス
- ・ 液体窒素
- ・ 触媒(三価クロムアルミナペレット)

#### 6.3.2.1 操作

##### (a) 試料の分解

- (1) 炭酸カルシウム 40 g を図 6-9 に示す酸分解フラスコに取り、純水 300 mL とかくはん子を入れる。
- (2) 分液漏斗にリン酸(1+1) 200 mL を入れ酸分解フラスコを組立て、図 6-8 に示すベンゼン合成装置のジョイント-1 に接続する。
- (3) トラップ-1(T-1)をドライアイス-アルコールで、トラップ-2(T-2)、-3(T-3)を液体窒素で冷却する。
- (4) 酸分解フラスコ内にある空気を排気するため、バルブ(V-17)を開き、次にバルブ(V-14)を赤方向にしたのち、バルブ(V-1)を開いてゲージ(G-1)が-25 mmHg になるまで真空排気を行いバルブ(V-1)を閉じる。

- (5) 1～2分程度たったら、バルブ(V-17)を閉じる。
- (6) スターラーのスイッチを入れ炭酸カルシウムと純水をよくかくはんさせ、バルブ(V-1)を開ける。
- (7) 分液漏斗のバルブを調整してフラスコにリン酸を少量ずつ滴下し炭酸カルシウムを分解して二酸化炭素を発生させ、ゲージ(G-1)が-15 mmHg程度になったらバルブ(V-2)、(V-3)、(V-4)、(V-5)、(V-6)、(V-8)を開けて発生した二酸化炭素を捕集する。
- (8) ゲージ(G-1)が-20 mmHgまで圧力が下がったら、バルブ(V-2)を閉じる。ゲージ(G-1)が-10～-5 mmHgまで上昇したらバルブ(V-2)を開けて二酸化炭素を捕集し、ゲージ(G-1)、(G-2)が同じ圧力になったらバルブ(V-2)を閉じ、ゲージ(G-1)の圧力の上昇を待つ。この操作は、炭酸カルシウムが完全に分解し二酸化炭素の発生が無くなるまで繰り返し捕集する。
- (9) 炭酸カルシウムが分解し色が透明になったらリン酸による分解は終了するが、バルブ(V-2)、(V-9)を開けて溶液中に溶け込んでいる二酸化炭素も全て捕集する。
- (10) バルブ(V-1)、(V-2)、(V-9)を閉じた後、酸分解フラスコをベンゼン合成装置から取り外す。
- (11) トラップ-2(T-2)、-3(T-3)に液体窒素を補充した後、ゲージ(G-1)の圧力変化を注意しながら液体窒素を取り外し、バルブ(V-9)を開けて真空排気する。
- (12) バルブ(V-5)、(V-9)を閉じ、バルブ(V-11)、(V-12)、(V-13)を順次開けストレージタンクに二酸化炭素を貯める。
- (13) トラップの二酸化炭素が全て気化したら、バルブ(V-12)、(V-13)を閉じたのち、マイクロトラップを液体窒素で冷却し、トラップ-1(T-1)、-2(T-2)にある二酸化炭素を全て集める。
- (14) バルブ(V-11)を閉じた後、バルブ(V-12)、(V-13)を開き、マイクロトラップの液体窒素を取り外してストレージタンクに入れる。

(b) ベンゼンの合成

- (1) 各トラップ及び反応チェンバ内の空気を排気し、完全に乾燥させる。
- (2) 排気バルブを閉じ、各部の漏れのないことを各ゲージにより確認する。
- (3) 反応チェンバのリークバルブを開けてチェンバを取り外し、これに手早く金属リチウム(金属リチウムの使用量は、二酸化炭素 10 L に対し約 18 g)を入れてチェン

バを装置に戻した後、バルブ(V-15)、(V-17)を開けてチェンバ内の空気を真空排気するとともに装置に密着固定する。

- (4) 反応チェンバを冷却するための冷却水を循環させる。
- (5) 反応チェンバ加熱用の電気炉をセットし、真空排気しながら反応チェンバの温度を 800 °Cまで上げ金属リチウムが底一面に均一に広がるようにする。なお、金属リチウムは 450 °C位から熔融し始める。
- (6) 次に、チェンバの温度を 620 °Cまで下げる。
- (7) バルブ(V-15)、(V-17)を閉じ、バルブ(V-14)を「青」線の方に合わせる。
- (8) ゆっくりとバルブ(V-15)を開け、反応チェンバに二酸化炭素を入れ熔融金属リチウムと反応させて炭化リチウムを生成させる。
- (9) 二酸化炭素とリチウムが全て反応し、ゲージ(G-3)、(G-4)、(G-6)が-30 "Hg になったらバルブ(V-14)を「赤」線の方に切替え、バルブ(V-17)を開けて真空排気する。また、反応チェンバの温度を 800 °Cまで上げ、1時間この状態を保持する。
- (10) 電気炉を反応チェンバから外し、バルブ(V-15)、(V-17)を閉じて、反応チェンバの温度を室温まで下げる。
- (11) アセチレン精製カラムに乾燥剤としての五酸化リンと二酸化炭素吸収剤であるアスカライトを半分ずつ詰めてセットする。
- (12) バルブ(V-4)、(V-5)を閉じた後、バルブ(V-19)を開け精製カラムを軽く減圧する。次に、バルブ(V-5)、(V-9)を開け、ライン内を真空排気する。
- (13) アセチレンを捕集するための各バルブの状態を確認する。  
バルブ閉: (V-1)、(V-2)、(V-4)、(V-7)、(V-9)、(V-10)、(V-11)、(V-12)、(V-17)、(V-22)  
バルブ開: (V-3)、(V-5)、(V-6)、(V-8)、(V-13)、(V-18)、(V-19)
- (14) 反応チェンバの温度が十分下がったら、トラップ-1(T-1)をドライアイス-アルコールでトラップ-2(T-2)、-3(T-3)を液体窒素で冷却する。
- (15) バルブ(V-15)を開け、バルブ(V-14)を「赤」線の方に切り替える。
- (16) ゲージ(G-1)またはゲージ(G-6)の指示を注意しながらバルブ(V-16)を極くゆっくり開け、炭化リチウムに純水を滴下しアセチレンを生成させる。
- (17) ゲージ(G-1)が-15 "Hg まで上昇したらバルブ(V-2)を開け、ゲージ(G-1)とゲージ(G-2)の指示が同程度になったらバルブ(V-2)を閉じ、アセチレンを捕集する。
- (18) ゲージ(G-1)が-15 "Hg まで上昇する間にバルブ(V-9)を開け、アセチレンと同時に

生成する水素ガスを排気する。

- (19) 操作(17)、(18)を繰り返してアセチレンを捕集し、炭化リチウムが純水と全て反応し終わったら、バルブ(V-16)を閉じた後、バルブ(V-2)及びバルブ(V-9)を開け、反応チェンバ内を真空引きして溶液中に溶けているアセチレンも捕集する。
- (20) バルブ(V-5)を閉じた後、ゲージ(G-5)の指示を注意しながらトラップの液体窒素を取り外し、バルブ(V-9)を開けて真空排気する。
- (21) バルブ(V-9)を閉じたのち、バルブ(V-11)、(V-13)を開け、トラップに捕集したアセチレンをストレージタンクに貯める。
- (22) トラップに捕集されたアセチレンが全て気化したら、バルブ(V-13)を閉じた後、マイクロトラップを液体窒素で冷却し、トラップ及びライン内にあるアセチレンを全て集める。
- (23) バルブ(V-11)を閉じた後、バルブ(V-13)を開けマイクロトラップの液体窒素を取り外す。
- (24) バルブ(V-6)、(V-8)を閉じたのち、バルブ(V-11)、(V-7)を開け、ストレージタンクにあるアセチレンを触媒カラムに入れ、重合反応によりベンゼンを合成する。触媒は、70 mL程度の量をカラムに入れ、予め真空排気を行いながらカラムごと400 °Cで3時間以上乾燥させておく。
- (25) 重合反応が始まったら、カラムを水で冷やす。
- (26) ゲージ(G-4)が-20 °Hgまで下がったらカラムの冷却を止め、一晩放置して完全にアセチレンをベンゼンに重合させる。
- (27) 一晩が経過したら、バルブ(V-9)を開けてトラップ-3(T-3)を真空引きする。
- (28) バルブ(V-9)、(V-11)を閉じた後、トラップ-3(T-3)をドライアイス-アルコールで冷却する。
- (29) バルブ(V-7)、(V-8)を開けた後、ゲージ(G-5)の指示値を確認しながらバルブ(V-9)を開けて、ゲージ(G-5)の指示が少しずつ変化する程度に排気し、触媒カラムの温度を100 °Cに加熱する。なお、この操作は2~3時間かけて行い、触媒中にあるベンゼンを追い出し捕集する。
- (30) 操作(29)が終了したら、バルブ(V-7)、(V-8)、(V-9)を閉じて触媒カラムから取り外す。
- (31) トラップ-3 からドライアイス-アルコールを取り外し、室温に戻して凍結しているベンゼンを溶かす。

### 6.3.3 測定

作成中

$^{14}\text{C}$  測定用チャンネルの LLD、ULD の設定は予め比較的強い線源で Figure of Merit (FOM) を測定しておき、最も FOM の高いエネルギー領域に設定するのが望ましい。

計数効率決定は、NIST シュウ酸、試料、大理石から調製した測定試料の計 3 試料を 1 セットとして 50 分測定を繰り返し行い、少なくとも 10 回、500 分以上の計数時間を確保する。計数値が少ない場合には長時間測定を行い、測定精度を高くする。

ベンゼン試料のクエンチングは時間とともにほとんど変化しないので、このようにして求められた計数効率は、測定条件に特段の変化がない限り、引き続き使用することができる。

#### 6.3.3.1 試薬、器具及び装置

##### (a) 装置

- ・低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置

##### (b) 器具

- ・天秤(秤量最小読み取り 0.0001 g)
- ・ミニバイアル：市販の容量 7 mL の低カリガラス製のものをを用いる。
- ・バイアルホルダー：市販の容量 20 mL の低カリガラス製バイアルの広口タイプのものをを用いる。

##### (c) 試薬

- ・液体シンチレータ溶液(ブチル-PBD の 5 w/v% のトルエン溶液)
- ・蛍光剤 2-(4-ビフェニル)-5-tert-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジアゾール(ブチル-PBD) 5 g を特級試薬トルエン 100 mL に溶解する。

褐色びんに入れ、冷暗所に保存する。

##### (d) 測定条件の設定

① 測定ウィンドウの設定 環境試料のような微弱放射能を測定する場合、計数誤差をできるだけ小さくするような測定条件とすることが望ましく、その目安として即川値が用いられる。計数効率を  $E$  (%)、バックグラウンド計数率を  $B$  (cp 皿) とすると、 $\text{FOM 値} = E^2 / B$  を最大にする測定条件を用いるとよい。現在市販されている液体シンチレーション測定装置はマルチチャンネル波高分析器を内蔵したものが一般的で、測定中にそのスペクトルを画面上で確認することができる。以下、このような機構を有する液体シンチレーション測定装置を用いる場合の $^{14}\text{C}$  測定用チ



チャンネルの測定ウインドウの設定手順を示す。

(1) 計数開始約 1 時間前に 5. 2 で作製した標準試料 (18. 32dpm/g 炭素) 及び 5. 1 で作製したブランク測定試料の計 2 試料をサンプルチェンジャにセットする。まず標準試料を検出部に入れる。

(2)  $^{14}\text{C}$  測定用チャンネルで 1000 分間以上測定し、 $^{14}\text{C}$  のスペクトルを画面上で確認する。下限ディスクリミネータ (LLD) を 10keV 相当付近に設定し、上限ディスクリミネータ (ULD) を 20、30、...100keV と移動させ、その都度各ウインドウにおける計数率 S (cpm) を求める。

(3) つぎにブランク測定試料を検出部に入れ、同様に  $^{14}\text{C}$  測定用チャンネルで 1000 分間以上測定する。下限ディスクリミネータ (LLD) を 10keV 相当付近に設定し、上限ディスクリミネータ (ULD) を 20、30、...100keV 相当に移動させ、その都度各ウインドウにおける計数率 B (cpm) を求める。

(4) 各 ULD について、計数効率  $E = [(S - B) / 18. 32] \times 100 (\%)$  を求める。

(5) リニアグラフ用紙の横軸を ULD の目盛り、縦軸を FOM としてプロットする。

(6) 同図より、FOM 値の最大値を与える ULD に設定し直す。

## ② クエンチングの指標を基にしたチャンネル比の測定

測定試料のクエンチングの程度を表す外部標準チャンネル比の測定にあたって、ウインドウの設定に特別な操作を行わず、LLD を 80~90 チャンネル程度に設定することで自動的に測定する。測定の方法について以下に述べる。

まず、外部  $\gamma$  線源 (137Cs) を測定試料の近傍に挿入し、 $\gamma + \text{B}$  ( $\gamma$  線によるコンプトン電子スペクトルと  $^{14}\text{C}$  による B 線スペクトルの和) のスペクトルを測定する。続いて外部  $\gamma$  線源を外し B 線 ( $^{14}\text{C}$  による B 線のみ) のスペクトルを測定する。次に各チャンネルにおいて、 $\gamma + \text{B}$  の積算カウントから B のみの積算カウントを減算し、純粋に  $\gamma$  線によるコンプトンスペクトルを得る。このスペクトルの LLD から高エネルギー領域における全面積 (全計数) をある一定の割合で内分するチャンネルを求め、このチャンネルに固有の係数を乗じて試料の ESCR 値とする。本法では、NIST シュウ酸による標準試料、未知試料及び大理石ブランク試料を調製後、短時間のうちに一組として測定するため、それらのクエンチングレベルは通常同程度である。このことを確認するためにクエンチングの指標を用いることとし、クエンチングの指標値を用いた計数効率の補正は行わない。

## (e) 試料の測定

(1) 調製した測定試料、ブランク測定試料及び標準試料をサンプルチェンジャ上にセットする。

- (2)  $^{14}\text{C}$  測定用チャンネルの測定ウィンドウの設定を行う。
- (3) 1 試料ずつ交互にクエンチングの指標値の測定と  $^{14}\text{C}$  測定（測定時間 50 分）を繰り返し行い、少なくとも 10 回、500 分以上の計数時間を確保する。
- (4) 測定終了後、得られたデータを用い、1. 3 に示す計算方法により試料中の  $^{14}\text{C}$  の比放射能を求める。

### 6.3.3.2 測定試料の調製及び測定

合成されたベンゼンは、以下の操作により測定試料として調製し、液体シンチレーション計数装置で測定を行う。

- (1) 測定用のミニバイアル(容量 7mL)を 2 本(試料、バックグラウンド用試料)用意する。
- (2) バイアルの空重量を正確に秤量する。
- (3) ベンゼン合成操作で得られた、ベンゼン試料 A mL をマイクロピペットを用いて正確に分取し、バイアルに入れたのちキャップをする。
- (4) ベンゼンを入れたバイアルを、正確に秤量する。
- (5) 操作(4)が終了後、バイアルにマイクロピペットを用いてシンチレータ 2 mL を正確に加え、さらに炭素 14 を含まないベンゼン B mL を加える。A+B は 4 mL となるようにする。確実にキャップ<sup>29</sup>してからよくかくはんする。<sup>30</sup>
- (6) バイアルをアルコールで湿らしたペーパーでよく拭いたのち、バイアルホルダーに入れ、測定器内に 1 晩放置してから 500 分～1000 分間の測定を行う。
- (7) 測定終了後、6.3.4 に示す計算方法により試料炭素中の炭素 14 比放射能を求める。

### 6.3.4 計算

#### 6.3.4.1 炭素 14 濃度の計算

試料中に含まれる炭素 14 の比放射能は、次式より求める。実際の計算例は参考○を参照のこと。

$$C = (S/t_s - B/t_b) \times 100/E \times 1/W_c$$

$$\sigma_c = (S/t_s^2 + B/t_b^2)^{1/2} \times 100/E \times 1/W_c$$

<sup>29</sup> キャップの内側に 0.5 mm 厚程度のテフロン製内蓋があると、ベンゼンの蒸発損失を防ぐことができる。

<sup>30</sup> 図 6-10 参照

ここで、

$C$  : 炭素 14 の比放射能 (Bq/gC)

$\sigma_c$  :  $C$  の標準偏差 ( $1\sigma$ )

$S$  : 試料のカウント数

$B$  : B. G. 測定用試料のカウント数

$t_s$  : 試料の計数時間 (秒)

$t_b$  : B. G. 測定用試料の計数時間 (秒)

$W_c$  : 供試量 (gC)

$$W_c = (W_s - W_0) \times 72/78$$

ここで、

$W_s$  : ベンゼンとバイアルの重量 (g)

$W_0$  : 空のバイアルの重量 (g)

$E$  : 計数効率 (%)

$$E = [S_{NIST}/t_{NIST} - B/t_b] \times 1/W_{NIST} \times 60/18.32 \times 100$$

ここで、

$S_{NIST}$  : NIST シュウ酸のカウント数

$t_{NIST}$  : NIST シュウ酸の計数時間 (秒)

$W_{NIST}$  : NIST シュウ酸の供試量 (gC)

18.32: NIST シュウ酸 (SRM 4990C) の比放射能 (dpm/gC)

### 6.3.5 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<sup>31)</sup>』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。

従来の放射性炭素分析では、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。環境試料の放射性炭素分析においては、前処理や測定機器の校正等を含めた一連の分析過程において不確かさの要因が存在しており、各工程にお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

<sup>31)</sup> JIS Z 8404-1 : 測定の不確かさ-第 1 部, JIS Z 8404-1:2018 (2018)

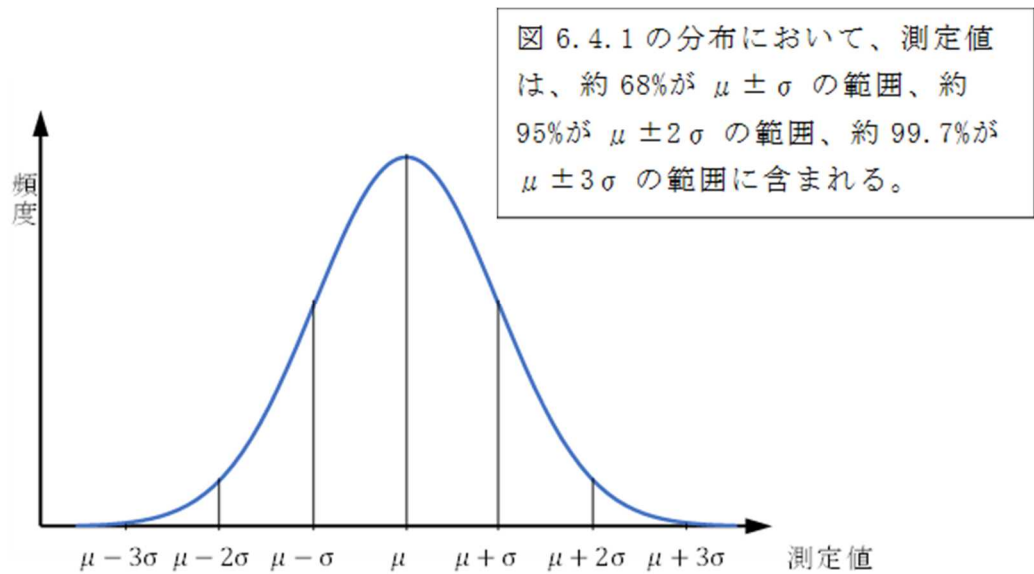
能試験や試験所間比較において、各分析機関の放射性炭素分析結果の一致/不一致を判定することができ、さらに、最も不確かさの大きい工程を抽出し、不確かさをより適切な値とする取り組みを行うことで、分析結果の品質の改善につなげることも可能となる。

放射性炭素分析における不確かさの評価方法については解説Bを参照のこと。

### 6.3.6 検出下限値

放射能測定における検出下限値は、分析供試量、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、その測定がどの程度の放射能濃度まで検出可能かの指標となる。ここで注意すべきは、試料に検出下限値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、本マニュアル初版に記載されていた 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 6.X 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。



$\mu$  : 測定値の平均

$\sigma$  : 測定値の分布の標準偏差

図 6. X 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ことが望ましい。検出下限値の算出は Cooper の方法<sup>32</sup>、Kaiser の方法<sup>33, 34</sup>、Currie の方法<sup>35</sup>及び ISO11929<sup>36</sup>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た。具体的な算出方法については解説 C を参照のこと。

<sup>32</sup> J.A COOPER: Factors determining the ultimate detection sensitivity of Ge (Li) gamma-ray spectrometers. *Nuclear Instruments and Methods*, **82**: 273-277 (1970)

<sup>33</sup> H.Kaiser : Zum Problem der Nachweisgrenze. 209, *Analytische Chemie*, 1-18 (1965)

<sup>34</sup> 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)

<sup>35</sup> L..A. Currie : Limits for qualitative detection and quantitative determination Application to Radiochemistry., *Analytical Chemistry*, **40**,586-593 (1968)

<sup>36</sup> 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)

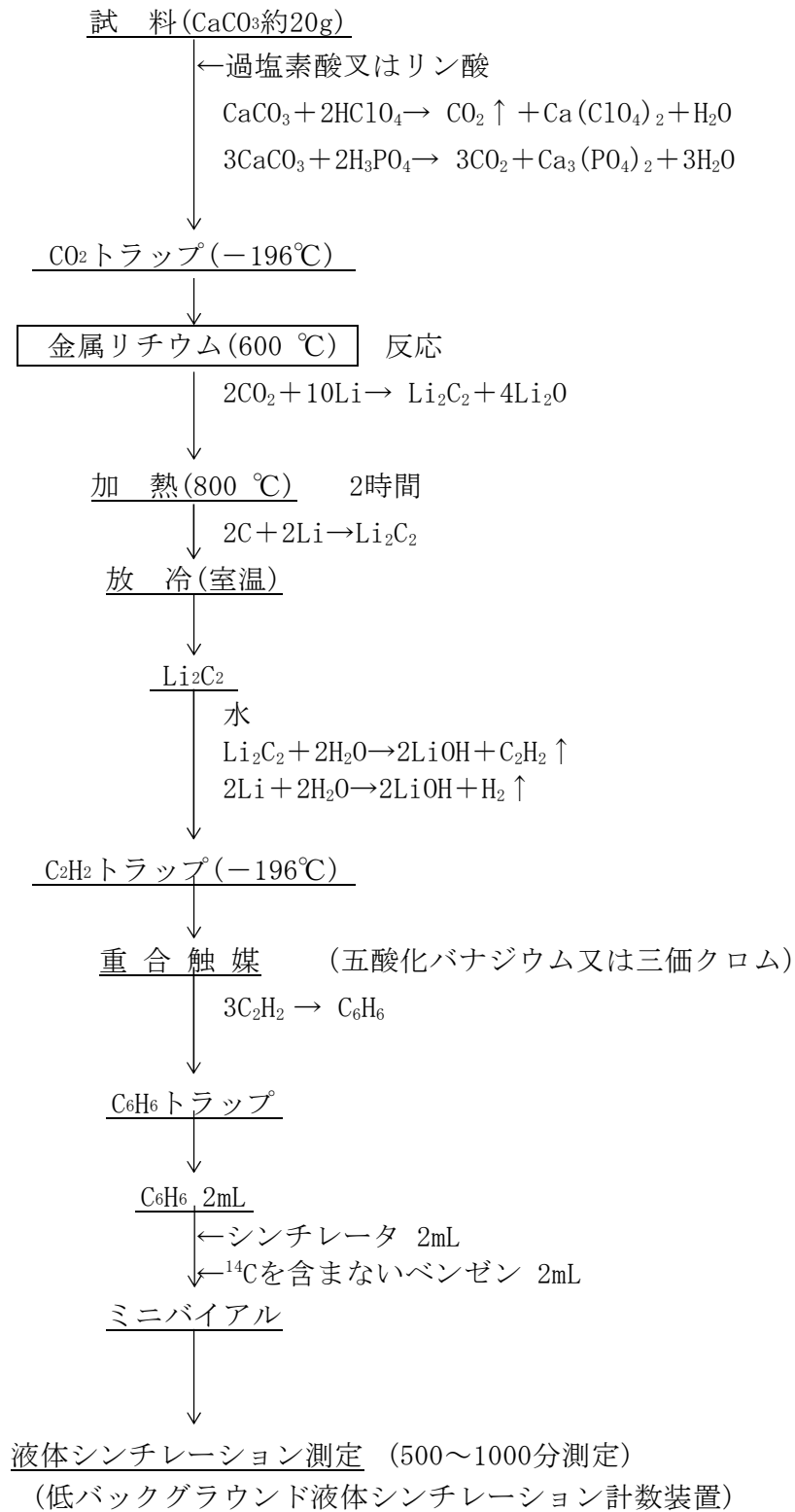


図6-5 ベンゼン合成工程図

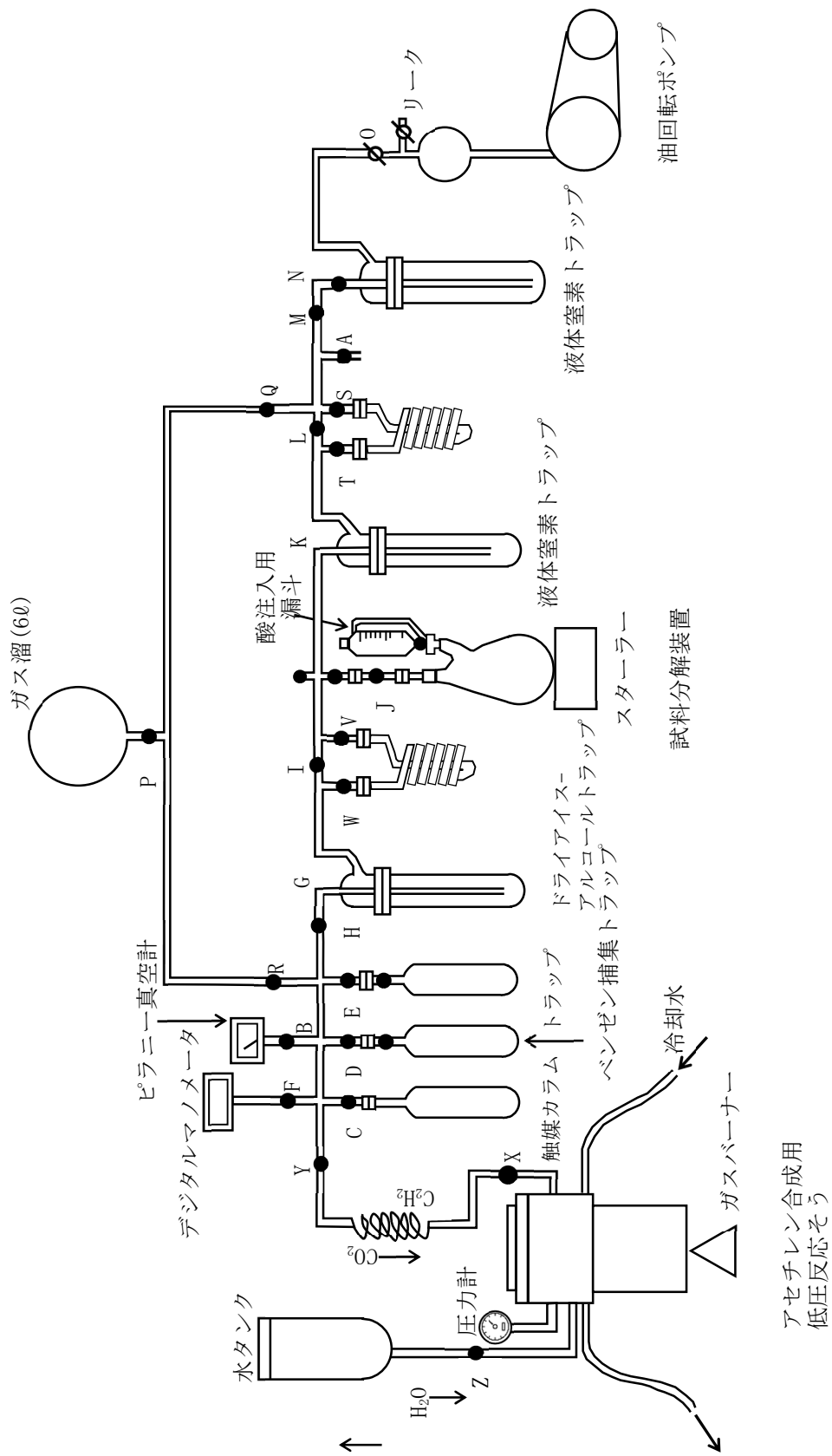


図6-6 ベンゼン合成装置 (自作例)

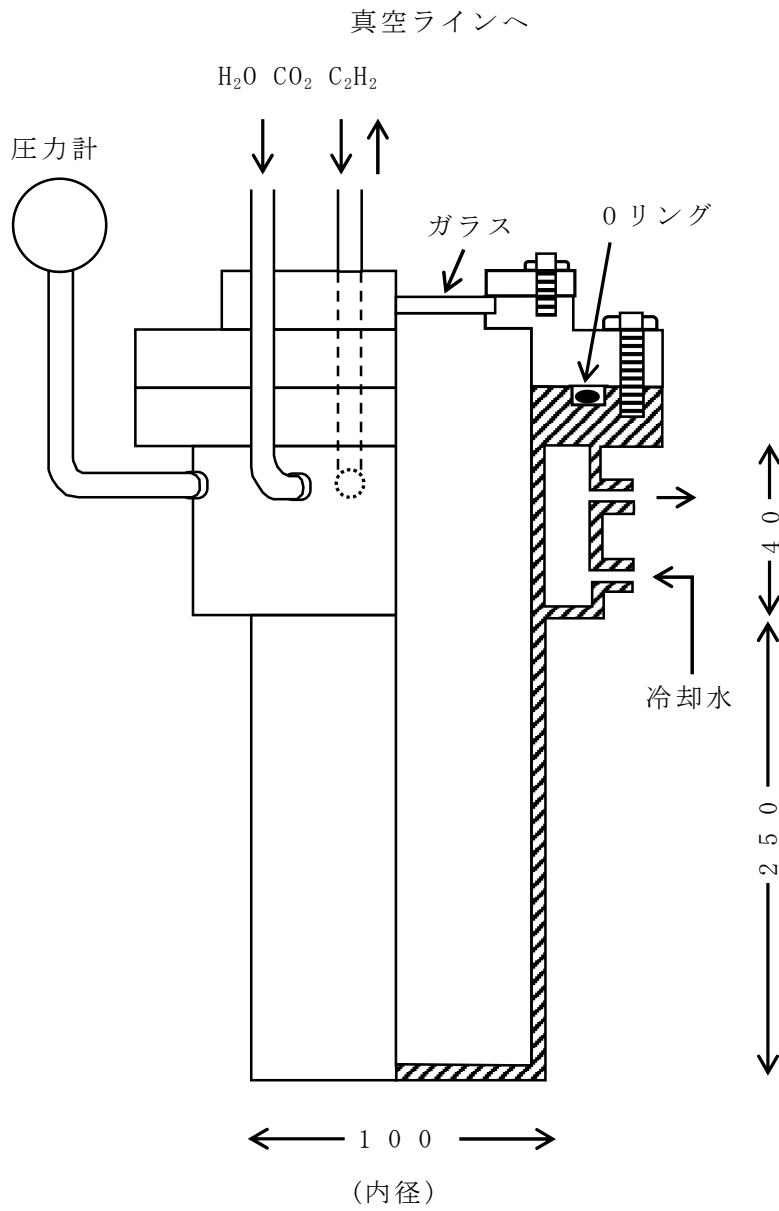


図6-7 ステンレス製低圧反応槽 単位：mm



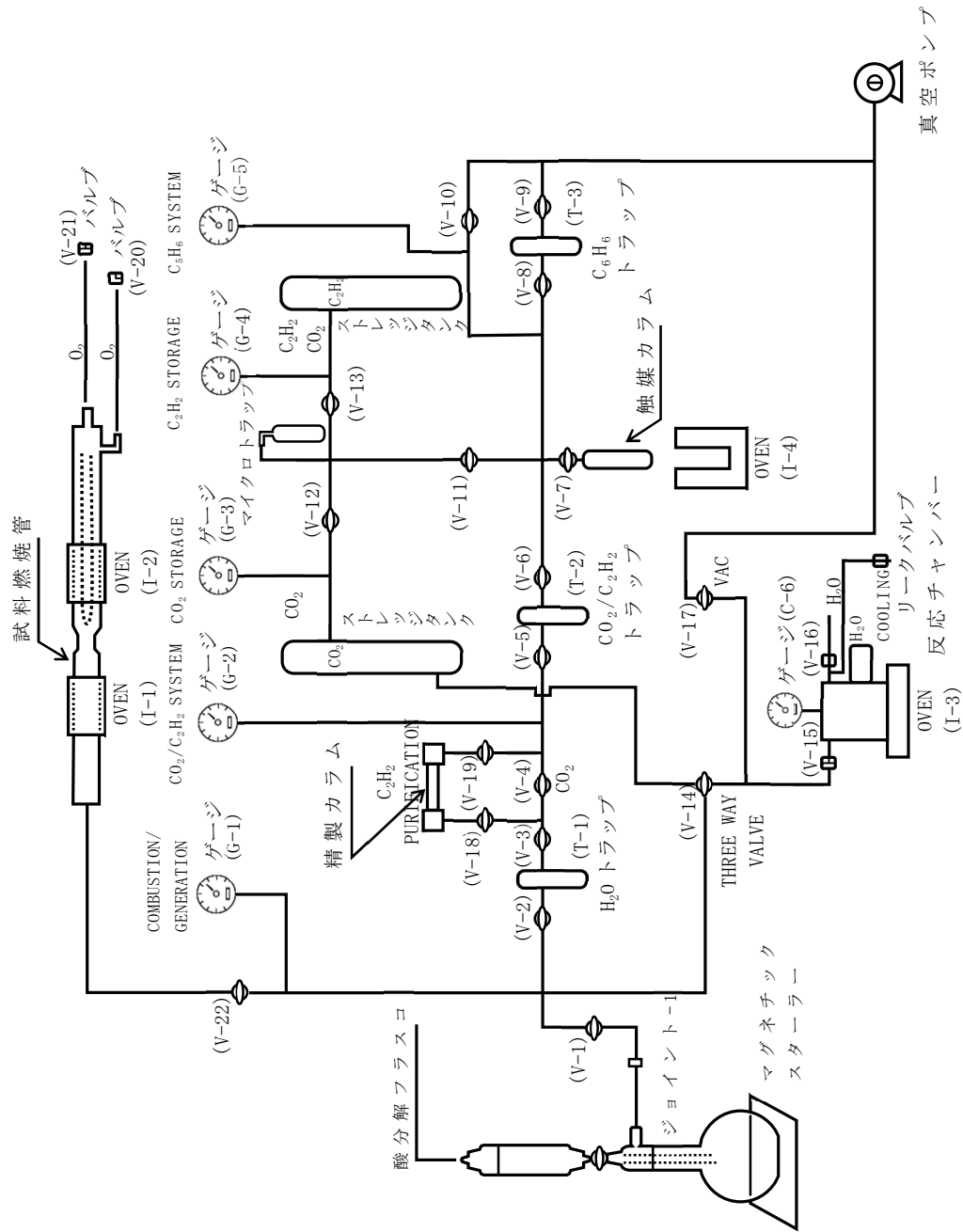


図6-8 ベンゼン合成装置 (系統図)  
(市販品)

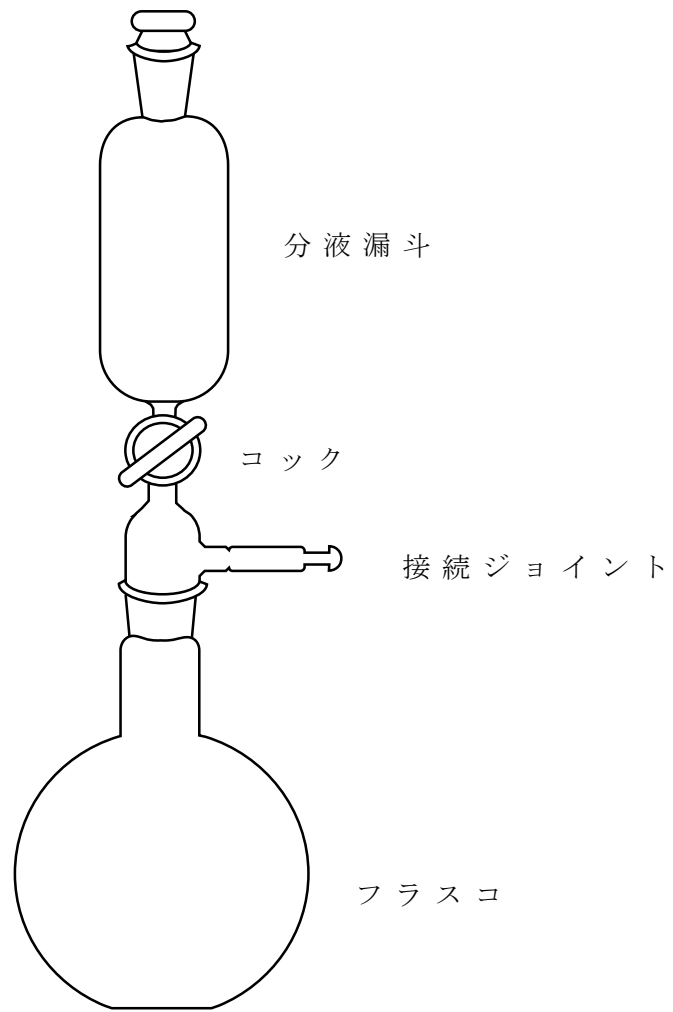
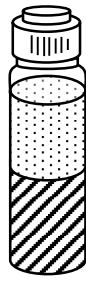


図6-9 酸分解フラスコ



|                 |      |
|-----------------|------|
| シンチレータ溶液        | 2 ml |
| ベンゼン            | 4 ml |
| 試料ベンゼン          |      |
| 炭素 14 を含まないベンゼン |      |
| <hr/>           |      |
| 合計              | 6 ml |

[低カリガラス]

図 6-10 ベンゼン合成法における測定試料の組成例

## 第7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。

### 7.1 内部精度管理

#### 7.1.1 トレーサビリティ

放射性炭素の分析結果において、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、NIST 等の標準試料を用いて作成した標準源を用いて校正する液体シンチレーションカウンタについて、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、7.1.1 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。

#### 7.1.2 日常点検

放射性炭素分析及び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<sup>37</sup>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。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必ず残しておく。

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。

#### (1) 液体シンチレーションカウンタ

定期的に液体シンチレーションカウンタを点検し、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確認する。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<sup>38</sup>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。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。

##### ・ 冷却性能

冷却機器が装備されている液体シンチレーションカウンタは、測定装置内の温度を一定温度に維持している。測定装置内の温度を低温に維持することにより、光電子増倍管（Photomultiplier Tube; PMT）で生じる暗電流（ダークノイズ）による偶発同時計数の低減と測定試料の温度変化に伴うクエンチングの変化を抑えることができる。設定温度は15℃程度（機器の取り扱い説明書等を参照し、指示がある場合はそちらを優先すること）、変動範囲として±3℃以内（同上）で管理されていることが望ましい。

測定装置内の温度管理には、センサー付き温度計の使用が便利である。測定装置内を開閉せずに温度確認することは、測定装置内の温度変化を抑え、蛍光灯や可視光

<sup>37</sup> 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しを検討する。

<sup>38</sup> 実際に使用する測定容器と同形状である必要はない。機器納入時に付属されたトリチウム密封線源などが利用できる。クエンチング補正曲線用の線源などの非密封の線源で代用する場合は、長期にわたって変質がないことを質量やクエンチングの指標に変化がないことにより確認する。

によるフォトルミネッセンスの影響を抑えることができる。

- ・設置環境

適切な空調管理ができる場所に液体シンチレーションカウンタを設置し、その設置環境が維持されていることを確認する。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。また、分析結果の質に直接影響を与えるものではないが、鉛遮へい体により総重量が大きい液体シンチレーションカウンタの設置には、床の耐荷重が機器の重量に対して十分であることが必須である。

## (2) 電子天秤

定期的に電子天秤を点検し、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確認する。使用の都度行う使用前（使用后）点検、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（使用后）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といよい。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<sup>39</sup>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<sup>40</sup>内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といよい。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。

## 7.2 外部精度管理

### 7.2.1 試験所間比較

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。

---

<sup>39</sup> 校正証明書付きの分銅（OIML(JIS)規格 F2 以上）が望ましい。

<sup>40</sup> 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（例えば 10 g の分銅の場合、許容基準は 9.95～10.05g となる）

### 7.2.2 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  $En$  スコア等がある。

# 解 説





## 解説 A NIST シュウ酸の炭素 14 濃度

本分析法マニュアルで標準試料として用いられる NIST シュウ酸は、現在 SRM4990C というロットナンバーで米国 NIST から購入することができるが、この標準試料に添付されている成績書には、炭素 14 濃度(比放射能)に関する記載が無く、既に供給が停止されている古い標準試料 SRM4990 との放射能濃度の比(1.2933±0.0004)が記載されている。

古い標準試料 SRM4990 の炭素 14 濃度は、文献<sup>41</sup>に公表されている値として、0.2373±0.0012 Bq/g 炭素(1950 年における)であり、これから現在入手できる SRM4990C の炭素 14 濃度を計算すると次のようになる。

$$A=A_0 \times R \times F$$

ここで、

A : 標準試料 SRM4990C の <sup>14</sup>C 濃度(Bq/g 炭素、1992 年現在)

A<sub>0</sub> : 標準試料 SRM4990 の <sup>14</sup>C 濃度(0.2373 Bq/g 炭素、1950 年)

R : 標準試料 SRM4990 に対する SRM4990C の <sup>14</sup>C 濃度の比

1.2933

F : 半減期補正係数(<sup>14</sup>C の半減期を 5730 年として、1950 年から 1992 年まで 42 年経過した場合)

$$(1/2)^{((1992-1950)/5730)} = 0.9949$$

この式から

$$A=0.2373 \times 1.2933 \times 0.9949$$

$$=0.3053 \text{ (Bq/g 炭素)}$$

$$=18.32 \text{ (dpm/g 炭素)}$$

となる。

そのほか、国際原子力機関 (International Atomic Energy Agency : 以下 IAEA) から供給されている標準試料についても品質管理材料として <sup>14</sup>C の分析に使用されている。<sup>42, 43</sup> IAEA から供給されている標準試料の種類と各試料の <sup>14</sup>C 放射能に関する推奨値を下記の表に記載

<sup>41</sup> L.M.Cavallo and W.B.Mann, International reference material for contemporary carbon-14 oxalic acid RM-49, National Bureau of Standards Report of Investigation (1980)

<sup>42</sup> IAEA reference sheet for quality control materials (2014)

<sup>43</sup> Rozanski, K., Consultants' group meeting on 14C reference materials for radiocarbon laboratories. 1991, Internal Report, IAEA, Vienna (1991).

する。

表 A.1 品質管理材料の  $^{14}\text{C}$  放射能に関する推奨値

| Name    | Material    | pMC ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) |   |      | $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$<br>[‰] |
|---------|-------------|---------------------------------------|---|------|---|
| IAEA-C1 | Carbonate   | 0.00                                  | ± | 0.02 | 2.42                                      |
| IAEA-C2 | Carbonate   | 41.14                                 | ± | 0.03 | -8.25                                     |
| IAEA-C3 | Carbonate   | 129.41                                | ± | 0.06 | -24.91                                    |
| IAEA-C4 | Wood        | 0.20-<br>0.44                         | ± | -    | -23.96                                    |
| IAEA-C5 | Wood        | 23.05                                 | ± | 0.02 | -25.49                                    |
| IAEA-C6 | Sucrose     | 150.61                                | ± | 0.11 | -10.8                                     |
| IAEA-C7 | Oxalic acid | 49.53                                 | ± | 0.12 | -14.48                                    |
| IAEA-C8 | Oxalic acid | 15.03                                 | ± | 0.17 | -18.31                                    |
| IAEA-C9 | Wood        | 0.12-<br>0.21                         | ± | -    | -23.9                                     |

## 解説 B 放射性炭素分析における不確かさの表記

放射性炭素の測定において、環境試料の測定の場合、測定対象量は測定試料中の単位供試量（質量、炭素量、体積など）当たりの放射能、つまり放射能濃度である。この放射能濃度に影響を及ぼす条件を全て拾い上げて完全に定義することは非常に困難である。その意味において放射能濃度の真の値を得ることは現実的には不可能であり、得られた測定結果は、一連の測定の過程でどれほど厳密に測定や解析を実施したとしても、あくまでも放射能濃度の真の値の近似か推定値でしかない。すなわち、この不完全さにより最終的に得られる測定結果はある変動幅を持って得られることになる。

放射性炭素の測定においては放射能濃度を直接測定しているのではなく、測定の対象となる放射性核種の放出するβ線がシンチレータと相互作用を起こし、放出されたシンチレータ光が検出器に到達した数を計数している。そして、測定の結果である放射能濃度は、検出器からの計数値だけではなく、測定試料の供試量、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。

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

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。

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

ここで、

(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(B. 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 $\Delta x_i$ 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(B. 2)は次の式となる。

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

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(B. 3)を用いて不確かさの評価を行う。

## B. 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。
  - 1) モデル式に基づき不確かさの要因を整理する。
  - 2) 個々の不確かさの要因について不確かさを評価する。
  - 3) 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。

上述した不確かさの評価の手順に従って以下に概略を示す。

- (2) 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。

1) モデル式に基づき不確かさの要因を整理する。

放射性炭素測定に伴う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 B.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 B.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。

(3) で得られた個々の不確かさを全て合成して合成標準不確かさを求める。

## B.2 不確かさの計算手順の一例

### B.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。

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

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。

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

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。

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

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。

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

$n$ ：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。

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

【計算例】

読取限界0.0001 gの電子天びんで1.7021 gの秤量値のとき、

$$u_{1a} = \frac{0.0001}{\sqrt{6} \times 1.7021} \times 100 = 0.0024 \%$$

繰り返し測定によって、表 B. 1 の結果を得たとき、

表 B. 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) | 1.7021 | 1.7018 | 1.7017 | 1.7024 | 1.7023 | 1.7021 | 1.7024 | 1.7020 | 1.7022 | 1.7019 |

測定値の平均 : 1.70209 g

標準偏差 : 0.00024244 g

$$\frac{0.00024244}{1.70209} \times 100 = 0.0142 \%$$

試料の秤量では通常は1回の測定値を採用するため

$$u_{1b} = \frac{0.00024244}{1.70209} \times 100 \times \frac{1}{\sqrt{1}} = 0.0142 \%$$

従って、秤量の不確かさは

$$u_1 = \sqrt{0.0024^2 + 0.0142^2} = 0.0144 \%$$

## B.2.2 校正及び補正に係る不確かさ

放射性炭素測定においては、NIST シュウ酸酸 (SRM4990C) 等の標準試料を用いて合成したベンゼンおよび大理石を用いて合成したベンゼンを測定し、試料の計数効率を計算している<sup>44</sup> (詳細は第 6 章参照)。計数効率の計算の際に考慮する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 ( $u_2$ )

標準試料の成績書に記載されている不確かさを用いる。

#### 【計算例】

NIST シュウ酸 (SRM4990C) を使用したとき、  
炭素 14 の比放射能は  $0.3053 \pm 0.001544$  (Bq/gC)<sup>45</sup>であるので、

$$u_2 = \frac{0.001544}{0.3053} \times 100 = 0.5057 \%$$

### (2) 標準線源の秤量 ( $u_3$ )

#### 【計算例】

読取限界  $0.0001$  g の電子天びんで  $1.7021$  g の秤量値のとき、

$$u_{3a} = \frac{0.0001}{\sqrt{6} \times 1.7021} \times 100 = 0.0024 \%$$

繰り返し測定によって、表 B. 1B. 2 の結果を得たとき、

表 B. 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) | 1.7021 | 1.7018 | 1.7017 | 1.7024 | 1.7023 | 1.7021 | 1.7024 | 1.7020 | 1.7022 | 1.7019 |

測定値の平均 :  $1.70209$  g

標準偏差 :  $0.00024244$  g

$$\frac{0.00024244}{1.70209} \times 100 = 0.0142 \%$$

試料の秤量では通常は 1 回の測定値を採用するため

$$u_{3b} = \frac{0.00024244}{1.70209} \times 100 \times \frac{1}{\sqrt{1}} = 0.0142 \%$$

<sup>44</sup> クエンチング補正曲線を作成し、それを用いて試料の計数効率を求める場合の不確かさの考え方は、放射能測定法シリーズ No.9 「トリチウム分析法」を参照のこと。

<sup>45</sup> 解説 A 参照

従って、秤量の不確かさは

$$u_3 = \sqrt{0.0024^2 + 0.0142^2} = 0.0144 \%$$

### (3) 測定系の変動

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 ( $u_4$ )

標準試料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。

$$u_4 = \frac{\sigma_{source}}{N_{source}} \quad (B.9)$$

ここで、 $N_{source}$  : 標準試料による計数  $\sigma_{source}$  : 計数の統計による不確かさ

#### 【計算例】

標準試料の測定によって、表 B.3 の結果を得たとき、

表 B.3 標準試料の測定結果

| 計数<br>(count) | 計数に係る<br>標準不確かさ | 相対標準不確かさ (%) |
|---------------|-----------------|--------------|
| 21541         | 146.77          | 0.68134      |

$$u_4 = 0.68 \%$$

### (5) 減衰補正

放射性炭素は半減期が 5730 年 ± 40 年<sup>46</sup>と非常に長いため、通常の測定においては減衰補正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。補正が必要となる場合、放射能測定法シリーズ No.9 「トリチウム分析法」を参照のこと。

### (6) 計数の統計による不確かさ ( $u_5$ )

B.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 ( $u_3$ ) 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。

<sup>46</sup> ENSDF (Evaluated Nuclear Structure Data File) (2023 年 10 月時点)。

$$u_5 = \frac{\sigma_{sample}}{N_{sample}} \quad (B. 10)$$

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

(7) 測定系の変動 ( $u_6$ )

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。

$$u_6 = \frac{Ac}{\sqrt{3}} \quad (B. 11)$$

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±0.3%としているとき、

$$u_6 = \frac{0.3}{\sqrt{3}} = 0.17 \%$$

(8) 減衰補正 ( $u_9$ )

B. 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と同様、通常の測定においては十分に小さく、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。

表 B.4 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 |          |
| 標準試料の不確かさ     | $u_2$    |
| 標準試料の秤量       | $u_3$    |
| 計数の統計による不確かさ  | $u_4$    |
| 試料の測定に係る不確かさ  |          |
| 計数の統計による不確かさ  | $u_5$    |
| 測定系の変動        | $u_6$    |

表 B. 【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                              | 0.0024           |
| 校正及び補正に係る不確かさ                   |                  |
| 標準試料の不確かさ                       | 0.5057           |
| 標準試料の秤量                         | 0.0024           |
| 計数の統計による不確かさ                    | 0.68             |
| 試料の測定に係る不確かさ                    |                  |
| 計数の統計による不確かさ                    | (測定試料の計数結果から求める) |
| 測定系の変動                          | 0.17             |
| 相対合成標準不確かさ<br>(計数の統計による不確かさを除く) | 0.86             |

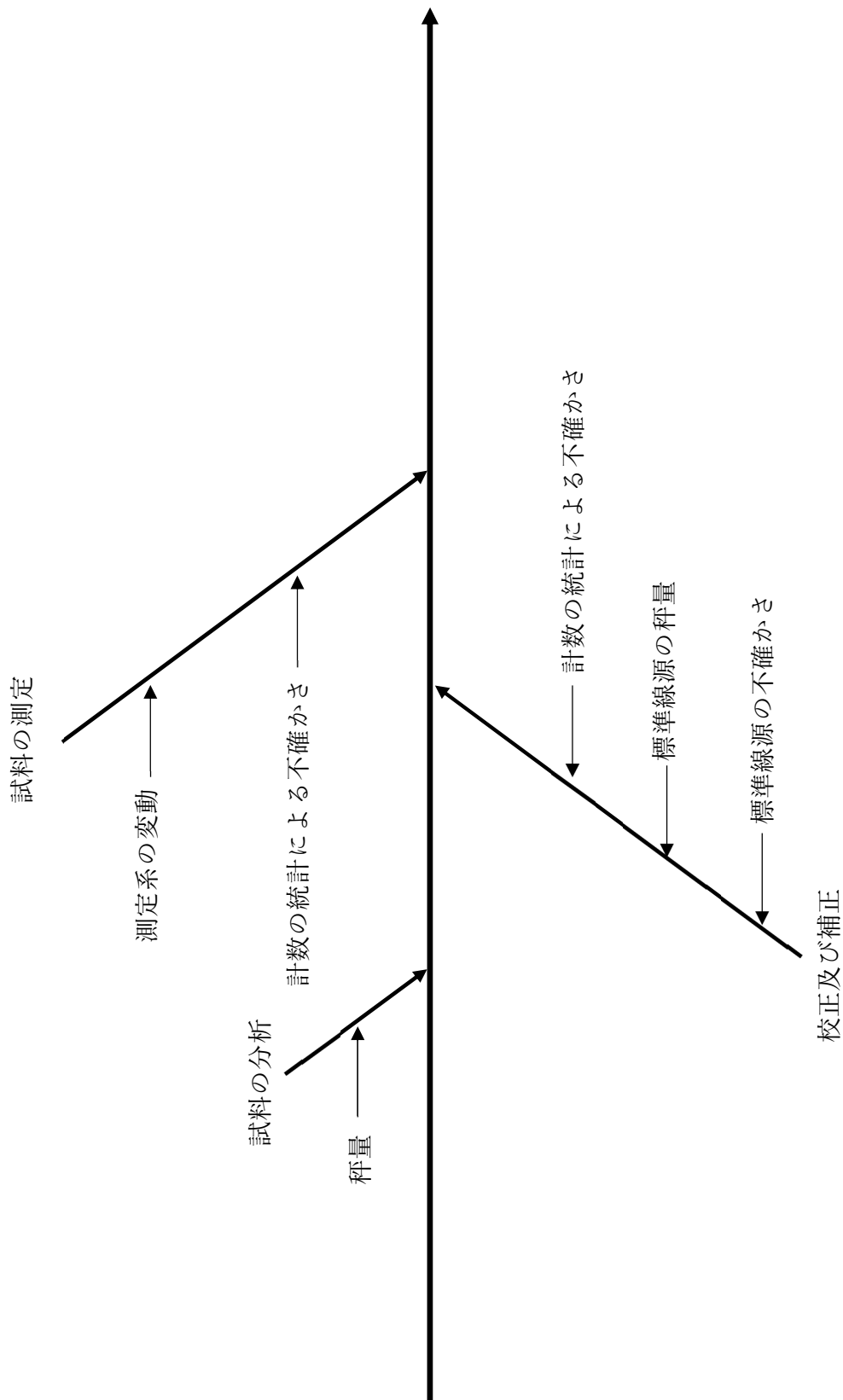


図 B.1 トリチウム測定における不確かさ要因図 (例)

## 解説 C 放射能濃度および検出下限値の計算例

### C.1 試料の比放射能濃度 (Bq/gC) および計数率に伴う計数誤差

試料の比放射能濃度および計数率に伴う計数誤差は以下の式で求めることができる。

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

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

C : 試料の比放射能濃度 (Bq/gC)

$\sigma$  : 計数率に伴う計数誤差

S : 試料のカウント数

B : バックグラウンド測定用試料のカウント数

$t_s$  : 試料の計数時間 (秒)

$t_b$  : バックグラウンド測定用試料の計数時間 (秒)

$W_c$  : 供試量 (g 炭素)

E : 計数効率 (%)

供試量  $W_c$  は以下のように計算できる。

$$W_c = W_s \times \frac{72}{78}$$

$W_s$  : 測定に使用したベンゼンの重量 (g)

また、計数効率 E は以下のように計算できる

$$E = \left( \frac{S_{nist}}{t_{nist}} - \frac{B}{t_b} \right) \times \frac{1}{W_{nist}} \times \frac{60}{18.32} \times 100$$

$S_{nist}$  : NIST シュウ酸のカウント数

$t_{nist}$  : NIST シュウ酸の計数時間 (秒)

$W_{nist}$  : NIST シュウ酸の供試量 (gC)

18.32 : NIST シュウ酸 (SRM4990C) の比放射能<sup>47</sup> (dpm/ g 炭素)

---

<sup>47</sup> SRM4990C 以外の標準試料を使用した場合、その標準試料の比放射能値を使用すること。



## C.2 IS011929 による検出下限値

### C.2.1 概念

IS011929 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、IS011929 による検出下限値では、分布の標準偏差は、ISO の「測定における不確かさの表現のガイド」(GUM) に基づき、測定量の合成標準不確かさを用いる。

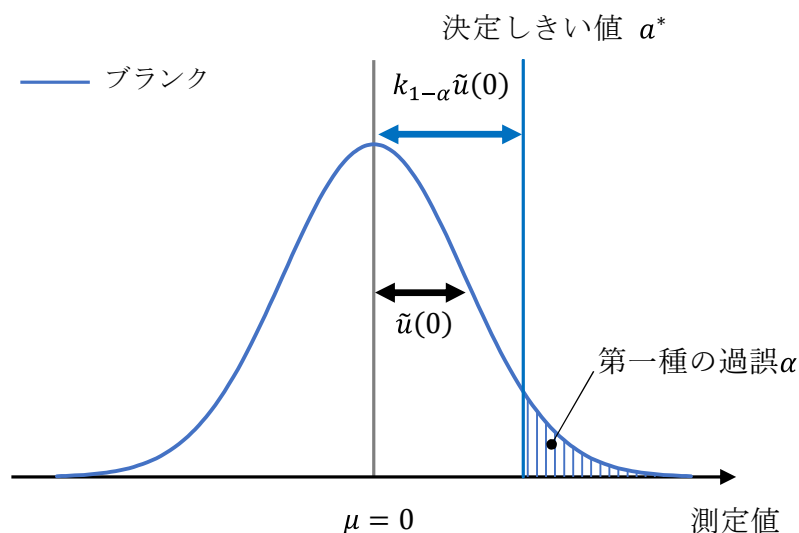
### C.2.2 決定しきい値

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の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 (C.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 C.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  $\alpha$ ) 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  $\alpha$  である。



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

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

図 C.1 決定しきい値

### C.2.3 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。

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

※ $\tilde{u}(a^\#)$  : 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 C.2 のような分布となり、ブランク測定の分布と重なる。

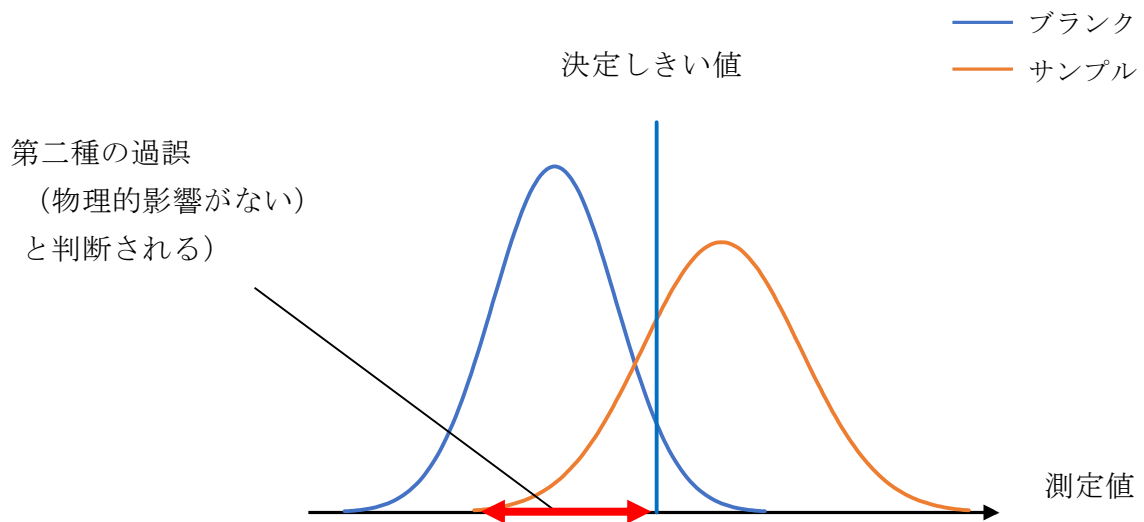
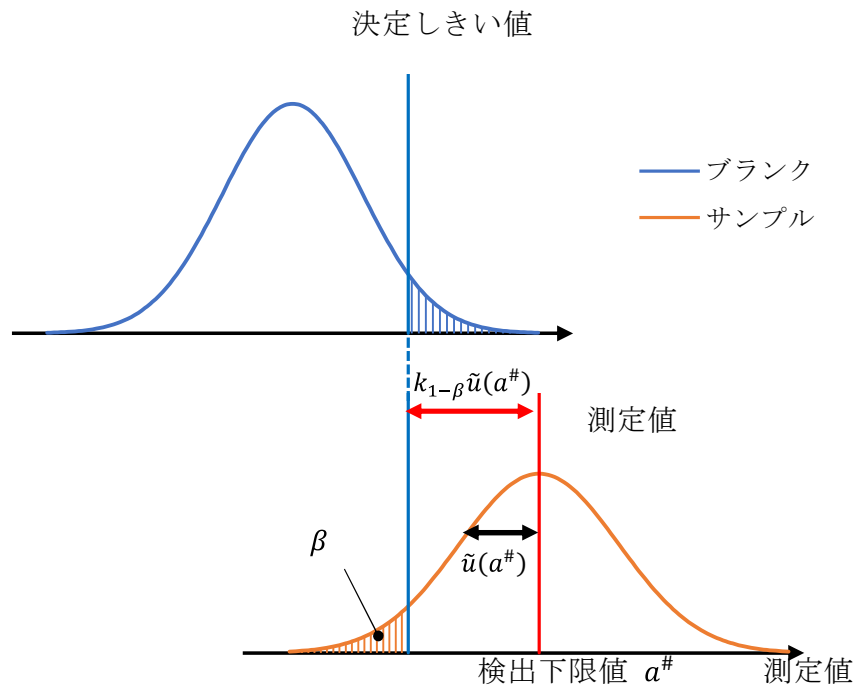


図 C.2 測定量の最良推定値が決定しきい値に近い値のときの測定値の分布

このとき、図 C.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 $\beta$ ) となる区間を設け、図 C. 図 C.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 $\beta$ 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 C.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、測定時間が長くする、カウントを見直すなど、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る。

注記 1 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。

注記 2 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が決定される。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。

注記 3 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 C.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。

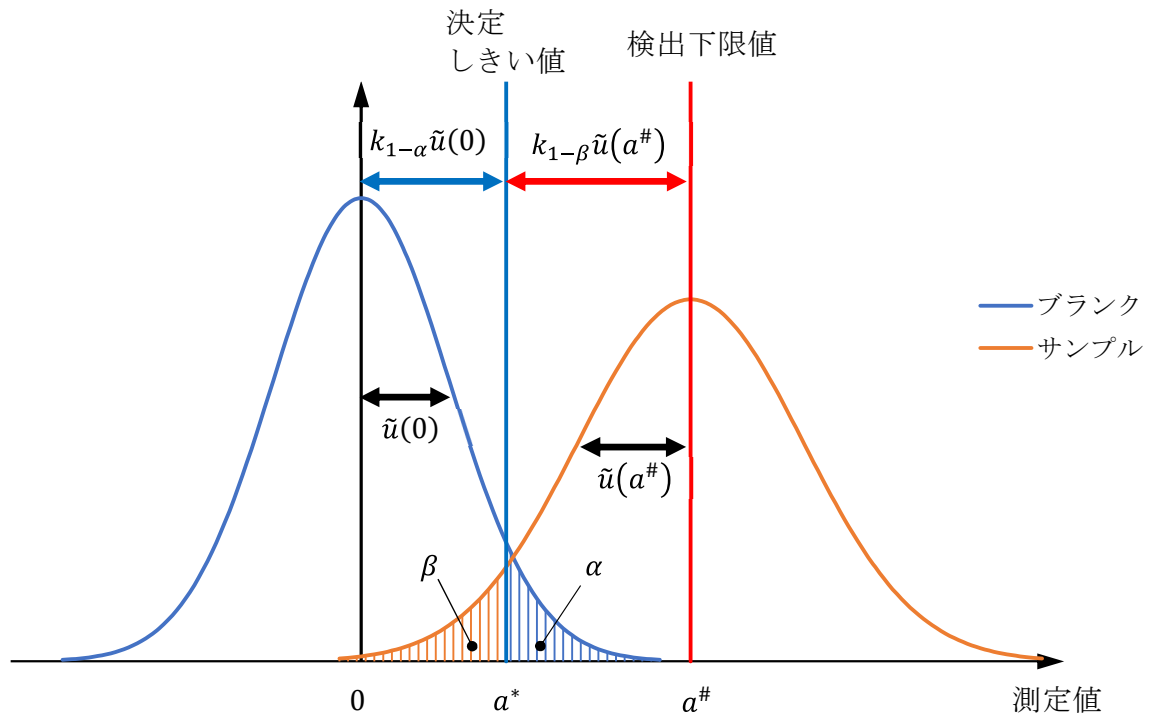


図 C.4 ISO11929 による検出下限値の概念

#### C.2.4 ISO11929 による検出下限値算出例

ISO11929-4<sup>48</sup>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。

##### C.2.4.1 計数値から放射能を求める一般式

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

ここで、

$A$ 測定量 (放射能濃度)

$r_n$  正味の計数率

$r_g$  サンプル測定の計数率。サンプル測定の計数を $n_g$ 、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の計数率。バックグラウンド測定の計数を $n_0$ 、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 (比) 放射能への換算係数

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

$\varepsilon_E$  検出効率

$m$  供試量 (g 炭素、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。

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

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

さらに、(C.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、(C.5)に代入する。

<sup>48</sup> 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)

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

$u^2(w)/w^2$  は測定の数値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。

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。(H. 3) から、最良推定値  $\tilde{a}$  を用いて以下の式が表される。

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

これを (C. 6) に代入して、

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

が得られる。

#### C. 2. 4. 2 決定しきい値

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

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

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

#### C. 2. 4. 3 検出下限値

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

$$a^\# = a^* + k_{1-\beta} \sqrt{w^2 \left( \left( \frac{a^\#}{w} + r_0 \right) / t_g + \frac{r_0}{t_0} \right) + a^{\#2} \frac{u^2(w)}{w^2}}$$

$$(a^\# - a^*)^2 = k_{1-\beta}^2 \left[ w^2 \left( \left( \frac{a^\#}{w} + r_0 \right) / t_g + \frac{r_0}{t_0} \right) + a^{\#2} \frac{u^2(w)}{w^2} \right]$$

$$\begin{aligned} & (1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{rel}^2(w)) a^{\#2} - 2a^* a^{\#} + a^{*2} \\ & = k_{1-\beta}^2 w^2 \left( \frac{a^{\#}}{wt_g} + \frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \right) \end{aligned} \quad (C. 10)$$

ここで、 $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k$ としたとき、(C. 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(C. 10)に代入する。

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

2次方程式を解くことにより、検出下限値が得られる。

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

ここで、

$a^{\#}$  検出下限値(Bq または Bq/g 炭素等)

$k$  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  $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} \cong 1.645$ )

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、測定に係わる全ての不確かさを合成した相対標準不確かさ

### C.3 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 C.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  $\sigma$  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。

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

ここで、

- $\sigma$  計数に係る不確かさ
- $k$  包含係数 (3 とすることが多い)

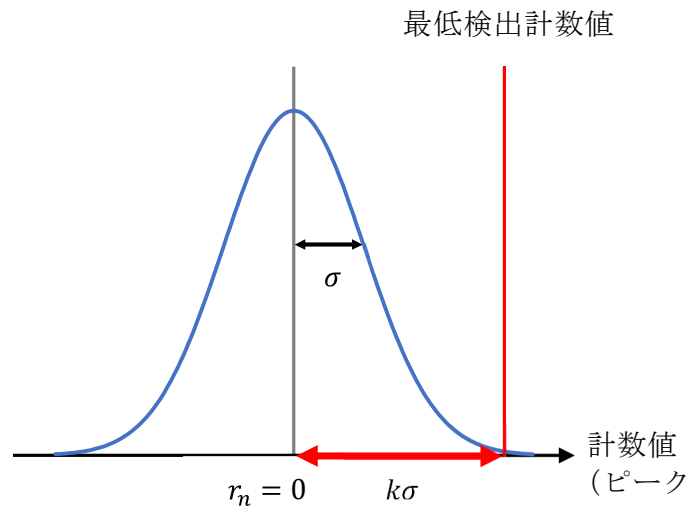


図 C.6 Kaiser の方法による検出下限値の概念図

いま、次のように定義する。

- $r_g$  試料の全計数率 [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  $\sigma$  は以下の式で表される。

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

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



(C. 13) 及び (C. 14) を (C. 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。

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

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。

## C.4 実際の計算例

○測定条件

- ・バックグラウンドの計数：150 カウント
- ・試料の計数：8500 カウント
- ・供試量：ベンゼン 1.8 g
- ・測定時間：500 分 (=30000 秒)
- ・NIST シュウ酸 (SRM4990C) の計数：11000 カウント
- ・NIST シュウ酸 (SRM4990C) の供試量：1.8 g
- ・秤量に係る不確かさ : 0.0024 [%]
- ・測定器校正に係る不確かさ : 0.8474 [%]
- ・試料の測定に係る不確かさ : 0.17 [%]

### C.4.1 比放射能濃度および検出下限値の算出例

比放射能濃度を算出した後、Kaiser 法及び ISO11929 による検出下限値を算出する。

#### C.4.1.1 比放射能濃度の算出

1. 供試量  $W_c$  を求める。

$$W_c = 1.8 \times 72/78 \doteq 1.6615 \text{ (gC)}$$

同様に NIST シュウ酸の供試量  $W_{nist}$  を求める。

$$W_{nist} = 1.8 \times 72/78 \doteq 1.6615 \text{ (gC)}$$

2. 計数効率  $E$  を求める。

$$E = \left( \frac{11000}{30000} - \frac{150}{30000} \right) \times \frac{1}{1.6615} \times \frac{60}{18.32} \times 100 \\ \doteq 71.29 \%$$

3. 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]を求める。

$$r_0 = \frac{150}{500} = 0.30 \\ r_g = \frac{8500}{500} = 17$$

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。

$$\begin{aligned}
 r_n &= (r_g - r_0) \\
 &= 17 - 0.30 \\
 &= 16.7
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 u(r_n) &= \sqrt{\frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}} \\
 &= \sqrt{\frac{17}{500} + \frac{0.3}{500}} \\
 &= 0.1860
 \end{aligned}$$

4. 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。

$$\begin{aligned}
 w &= \frac{1}{\varepsilon_E \cdot m} \\
 &= \frac{1}{\frac{71.29}{100} \times 1.6615} \\
 &= 0.8442
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 u(w) &= w \sqrt{u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(cal) + u_{rel}^2(mea)} \\
 &= 0.8442 \times \sqrt{\left(\frac{0.0024}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.8474}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.17}{100}\right)^2} \\
 &= 0.007298
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 u_{rel}(w) &= \frac{u(w)}{w} \\
 &= 0.008643
 \end{aligned}$$

5. 比放射能濃度 $a$ 及び合成標準不確かさ $u(a)$ を求める。

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{r_n \times w}{60} \\
 &= \frac{16.7 \times 0.8442}{60} \\
 &= 0.23497 \text{ (Bq/gC)}
 \end{aligned}$$

$$u(a) = a \times \sqrt{\left(\frac{u(r_n)}{r_n}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2}$$

$$\begin{aligned}
&= 0.23497 \times \sqrt{\left(\frac{0.1860}{16.7}\right)^2 + \left(\frac{0.007298}{0.8442}\right)^2} \\
&= 0.003312
\end{aligned}$$

#### C. 4. 1. 2 Kaiser 法による検出下限値の算出

1. Kaiser 法による検出下限値を求める。検出しようとする計数率  $r_{DL}$  [cpm] は (B. 15) により得られる。

$$\begin{aligned}
r_{DL} &= \frac{\frac{k^2}{t_g} + k \sqrt{\left(\frac{k}{t_g}\right)^2 + 4r_0\left(\frac{1}{t_g} + \frac{1}{t_0}\right)}}{2} \\
&= \frac{\frac{3^2}{500} + 3 \sqrt{\left(\frac{3}{500}\right)^2 + 4 \times 0.30 \times \left(\frac{1}{500} + \frac{1}{500}\right)}}{2} \\
&= 0.1133
\end{aligned}$$

2. 供試量、計数効率などを用いて比放射能濃度に換算し、検出下限値  $a_{Kaiser}^{\#}$  [Bq/gC] を算出する。

$$\begin{aligned}
a_{Kaiser}^{\#} &= \frac{r_{DL}}{m \times \varepsilon_E \times 60} \\
&= \frac{0.1133}{1.6615 \times \frac{71.29}{100} \times 60} \\
&= 0.001594 \text{ (Bq/gC)}
\end{aligned}$$

#### C. 4. 1. 3、ISO11929 に基づく検出下限値の算出

1. (B. 9) から決定しきい値を求める。

$$\begin{aligned}
a^* &= k_{1-\alpha} \cdot w \cdot \sqrt{\frac{n_0}{t_0 t_g} + \frac{n_0}{t_0^2}} \\
&= 1.645 \cdot 0.8442 \cdot \sqrt{\frac{150}{(500 \times 60) \times (500 \times 60)} + \frac{150}{(500 \times 60)^2}} \\
&= 0.00080177
\end{aligned}$$

2. 得られた決定しきい値を用いて (B. 11) から下限値を算出する

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

$$= \frac{2 \cdot 0.00080177 + \frac{1.645^2 \cdot 0.8442}{500 \times 60}}{1 - 1.645^2 \cdot 0.008643^2}$$

$$= 0.00168$$

以上の結果を表 C.1 にまとめた。半減期補正は行っていない。

表 C.1 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   |
|-------------------------|----------|------------|
| 比放射能濃度 $a$ [Bq/gC]      | 0.23497  |            |
| 合成標準不確かさ $u(a)$ [Bq/gC] | 0.003312 |            |
| 決定しきい値 $a^*$ [Bq/gC]    |          | 0.00080177 |
| 検出下限値 $a^{\#}$ [Bq/gC]  | 0.001594 | 0.00168    |
| Kaiser との比率 [%]         |          | 5.4        |

### C.4.3 不確かさを用いない場合の比放射能濃度の計算

不確かさが算出できていない場合であっても、C.1の手順で比放射能濃度および計数率に伴う計数誤差を求めることができる。

1. 供試量  $W_c$  を求める。

$$W_c = 1.8 \times 72/78 \doteq 1.6615 \text{ (gC)}$$

同様に NIST シュウ酸の供試量  $W_{nist}$  を求める。

$$W_{nist} = 1.8 \times 72/78 \doteq 1.6615 \text{ (gC)}$$

2. 計数効率  $E$  を求める。

$$E = \left( \frac{11000}{30000} - \frac{150}{30000} \right) \times \frac{1}{1.6615} \times \frac{60}{18.32} \times 100 \\ \doteq 71.29 \%$$

3. 試料の比放射能濃度を求める。

$$C = \left( \frac{8500}{30000} - \frac{150}{30000} \right) \times \frac{100}{71.29} \times \frac{1}{1.6615} \\ \doteq 0.2350 \text{ (Bq/gC)}$$

4. 計数率に伴う計数誤差を求める。

$$\sigma = \sqrt{\frac{8500}{30000^2} + \frac{150}{30000^2}} \times \frac{100}{71.29} \times \frac{1}{1.6615} \\ \doteq 0.002572$$



## 参 考





$^{14}\text{C}$  の測定には、ベンゼン合成法による液体シンチレーション測定法での放射能測定が一般的に用いられてきた。これらの手法は、分析に多量の試料を必要とするほか、前処理に多くの時間を要するといった欠点あげられる。この欠点を払拭した方法として、加速器質量分析法について紹介する。

加速器質量分析(Accelerator Mass Spectrometry, 以下 AMS)は、加速器と質量分析の原理を組み合わせた分析法<sup>49</sup>で、長半減期微量放射性核種(例:  $^{10}\text{Be}$ 、 $^{14}\text{C}$ 、 $^{26}\text{Al}$ 、 $^{36}\text{Cl}$ 、 $^{129}\text{I}$  等)の分析を目的とする超高感度分析である<sup>50</sup>。試料中に含まれる微量の同位体を正確に処理し、高感度で同位体比を分析・測定できるという特徴から、自然界における存在度のきわめて低い微量放射性核種を検出することができる<sup>51</sup>。試料に含まれる同位体を物理的に分離し、その原子を計測することで、これまでの分析法の約 1000 分の 1 以下の試料重量で測定ができ、さらに短時間での測定を可能とする<sup>52</sup>。この原理によって、長半減期放射性核種の原子数を直接的に求めることができる。この手法は現在、環境中に含まれる放射能測定<sup>28</sup>のほか、年代測定<sup>53</sup>など多方面の分野で取り入れられており、放射能測定の前々が期待される分析法の 1 つである。

以下、日本国内の AMS 測定を行っている施設を記す(表 A-1)。

<sup>49</sup> 松崎浩之 (2007). 加速器質量分析の原理

<sup>50</sup> SAITO-KOKUBU, Y., MATSUBARA, A., FUJITA, N., KUWABARA, J., & KINOSHITA, N. (2022). JAEA-AMSTONO 及び JAEA-AMS-MUTSU 間での炭素同位体標準試料測定の比較試験結果.

<sup>51</sup> 中村俊夫. (2003). I. 加速器質量分析 (AMS) による環境中及びトレーサ放射性同位体の高感度測定. *Radioisotopes*, 52(3), 145-171.

<sup>52</sup> 小田寛貴, 中村俊夫, & 古川路明. (1998). 名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計による古文書資料の  $^{14}\text{C}$  年代測定. 『名古屋大学加速器質量分析計業績報告書』, IX, 324-334.

<sup>53</sup> 中村俊夫. (1995). 加速器質量分析 (AMS) 法による  $^{14}\text{C}$  年代測定の高精度化及び正確度向上の検討. *第四紀研究*, 34(3), 171-183.

表 A.1 日本国内の加速器質量分析(AMS)を行う施設(2023年現在)

| 所在           | 加速器                      | 分析核種 (検討中含め)                                   |
|--------------|--------------------------|--|
| JAEA (むつ)    | Tandetron (3 MV)         | C-14、I-129                                     |
| 山形大学         | Tandemn (500 kV)         | C-14   |
| (株)加速器分析研究所  | Tandemn (3 MV、500 kV)    | C-14   |
| (株)パレオ・ラボ    | Tandemn (500 kV)         | C-14   |
| 国立環境研究所      | Tandemn (3 MV、500 kV)    | C-14、I-129                                     |
| 筑波大学         | Tandemn (6 MV)           | Be-10、C-14、Al-26、Cl-36、Ca-41、Sr-90、I-129       |
| 東京大学 (MALT)  | Tandemn (5 MV、500 kV)    | Be-10、C-14、Al-26、Cl-36、Ca-41、Sr-90、I-129、U-236 |
| 東京大学 (大気海洋研) | SSAMS (250 kV_NEC 製)     | C-14   |
| JAEA (東濃)    | Tandemn (5 MV、HVE330 kV) | Be-10、C-14、Al-26、Sr-90、I-129                   |
| 名古屋大学        | Tandemn (3 MV)           | C-14   |

## A.1 測定試料の調製

### A.1.1 標準試料

各試料測定時には、同位体比の正確さを確認する指標として、国際原子力機関 (International Atomic Energy Agency : IAEA) やアメリカ国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology : NIST) から供給されている国際標準試料を同時に測定している。標準試料に関する詳細については、「解説 A NIST シュウ酸の炭素 14 濃度」を参照されたい。

### A.1.2 測定試料の調製と操作<sup>54</sup>

AMS では、測定試料に固体状炭素 (以下、グラファイト) が用いられる。そのため、化学処理により汚染を除去した試料中の炭素を二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) として取り出した後、還元してグラファイトに調製する必要がある。以下に各試料の CO<sub>2</sub> 生成方法及び CO<sub>2</sub> の精製、グラファイト化までの概略を述べる。

<sup>54</sup> SAITO-KOKUBU, Y., MATSUBARA, A., FUJITA, N., KUWABARA, J., & KINOSHITA, N. (2022). JAEA-AMSTONO 及び JAEA-AMS-MUTSU 間での炭素同位体標準試料測定と比較試験結果.

### A. 1. 2. 1 二酸化炭素の生成

二酸化炭素の生成は、試料の種類ごとに方法が存在する。

#### (1) 大気試料

大気試料は、大気中の二酸化炭素を炭酸塩として取り出し、真空ライン上にてリン酸で分解し、二酸化炭素ガスを取り出す(リン酸法)。なお、大気の捕集方法については、本文「第2章 大気 2.2 試料採取方法」を参照されたい。

#### (2) 水試料

海水などの水試料は、真空ライン上で水試料に濃リン酸を加え、二酸化炭素ガスを生成させる。その溶液を窒素ガスでバブリングすることで、二酸化炭素ガスを脱気させ二酸化炭素を取り出す。

#### (3) 生物試料

野菜類などの生物試料は、水分を十分に乾燥させ粉末にした状態の試料を用いて、酸化銅(CuO)とともに燃焼させて酸化させることで、二酸化炭素ガスを取り出す(燃焼法)。海産生物など油分の多い生物試料に関しては、大気と同様、試料を炭酸塩状に処理してからリン酸で分解し、二酸化炭素ガスを取り出す(リン酸法)。

### A. 1. 2. 2 二酸化炭素の精製

A. 1. 2. 1 で回収した二酸化炭素ガスには水分や他のガスも含まれているため、真空ライン上で余分な水分やガスを除去し、二酸化炭素ガスのみを精製する。

### A. 1. 2. 3 グラファイトの生成

真空ライン上で精製した二酸化炭素ガスに触媒としての鉄粉と水素ガスを混合し、電気炉で加熱することで、グラファイトを作製する。出来上がったグラファイトは、加熱滅菌済みのアルミなどで包み、測定試料のターゲットとして測定分析機関に依頼する。

## A. 2 測定および計算<sup>55</sup>

### A. 2. 1 測定装置

AMSの加速器はイオンや核種を分別する役割を持ち、通常、タンデム型加速器(タンデトロンまたはペレトロン加速器)と呼ばれる静電加速器が使用される(図 A. 1 参照)。この加

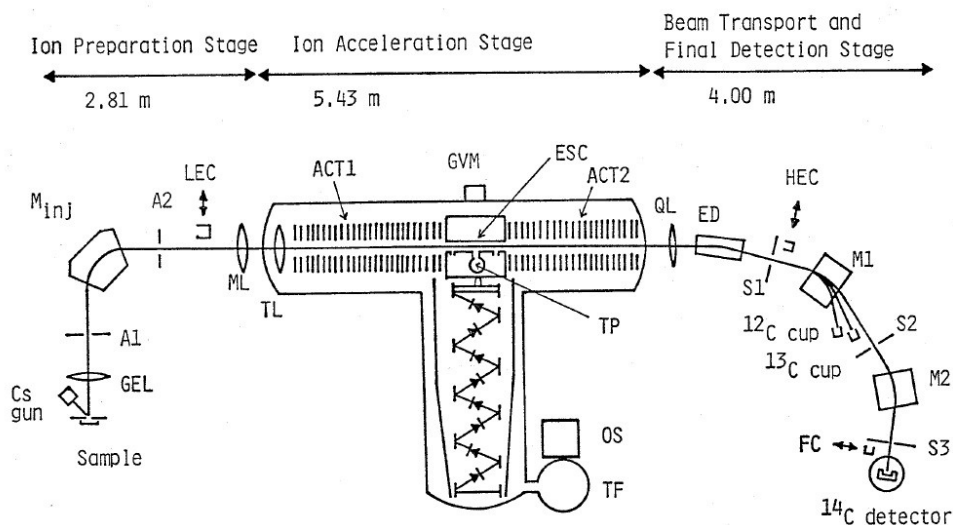
<sup>55</sup> SAITO-KOKUBU, Y., MATSUBARA, A., FUJITA, N., KUWABARA, J., & KINOSHITA, N. (2022). JAEA-AMS-TONO 及び JAEA-AMS-MUTSU 間での炭素同位体標準試料測定の比較試験結果.

速器は、負イオンと正イオンでの二段階の加速を行う加速器で、1) イオン源、2) 加速器、3) 検出部からなる。この分析計を用いて、炭素試料中の  $^{14}\text{C}$  の存在量と  $^{13}\text{C}$  の存在量との比 ( $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比) が測定される。

### A. 2. 2 比放射能 (Bq/gC) への換算

加速器質量分析法により得られたデータは、一般的に炭素 14 放射能濃度を示す単位として pMC (percent Modern Carbon) が用いられている。炭素 14 による人の被ばく線量は、その比放射能 (Bq/gC) で決まるため<sup>56</sup>、測定結果を比放射能 (Bq/gC) に換算する式について以下に記述する。

$$\begin{aligned} \text{炭素 14 の比放射能 (Bq/gC)} &= 13.56 \times \text{pMC} / 100 / 60 \\ &= \text{pMC} \times 0.00226 \end{aligned}$$



<sup>14</sup>C 測定用タンデロン加速器質量分析計の全体図。A1, A2, S1, S2, S3: ビームスリット, GEL, ML, TL, QL: 静電レンズ系, LEC, HEC, <sup>12</sup>C cup, <sup>13</sup>C cup, FC: 電流計測用フェラディカップ, Cs gun: セシウムスパッタ負イオン源, M<sub>inj</sub>, M1, M2: 質量分析用電磁石, ACT1, ACT2: 加速管, GVM: 発電型高電圧計, ESC: 荷電変換チャンネル, TP: 荷電変換ガス(アルゴン)のトラップ用ターボ分子真空ポンプ, OS: 高電圧発生用の発振器, TF: 高電圧発生用のステップアップトランス, ED: 静電型 15° デフレクター。

図 A. 1 タンデム型加速器質量分析計の全体図<sup>57</sup>

<sup>56</sup> 海洋観測ガイドライン Vol.3 Chap.9 熊本雄一郎、荒巻能史 2015

<sup>57</sup> 中村, 俊夫, & 中井信之. (1988). 放射性炭素年代測定法の基礎: 加速器質量分析法に重点を置いて. 地質学論集, 83-106.

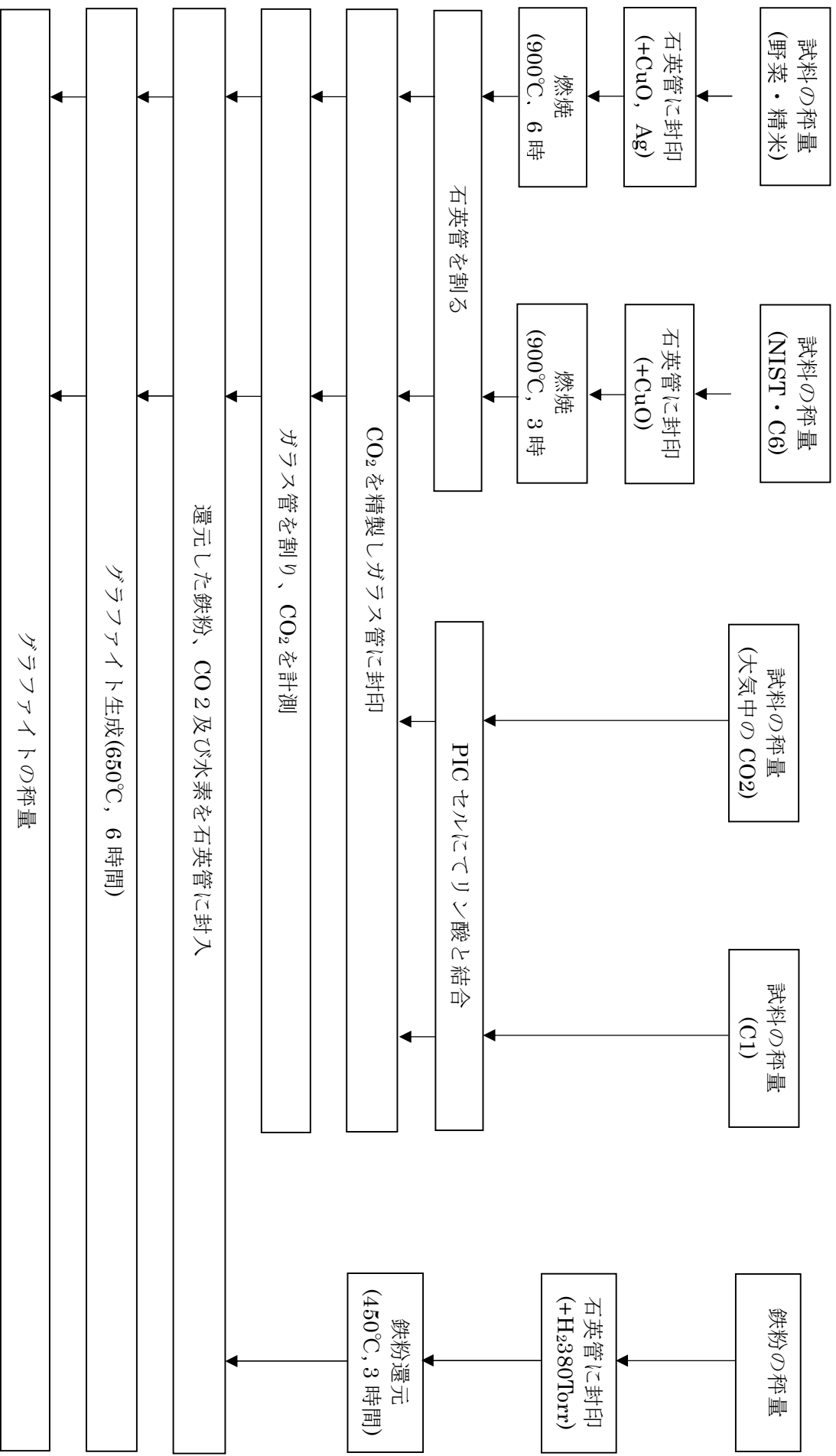


図 A.2 AMS 前処理フローチャート

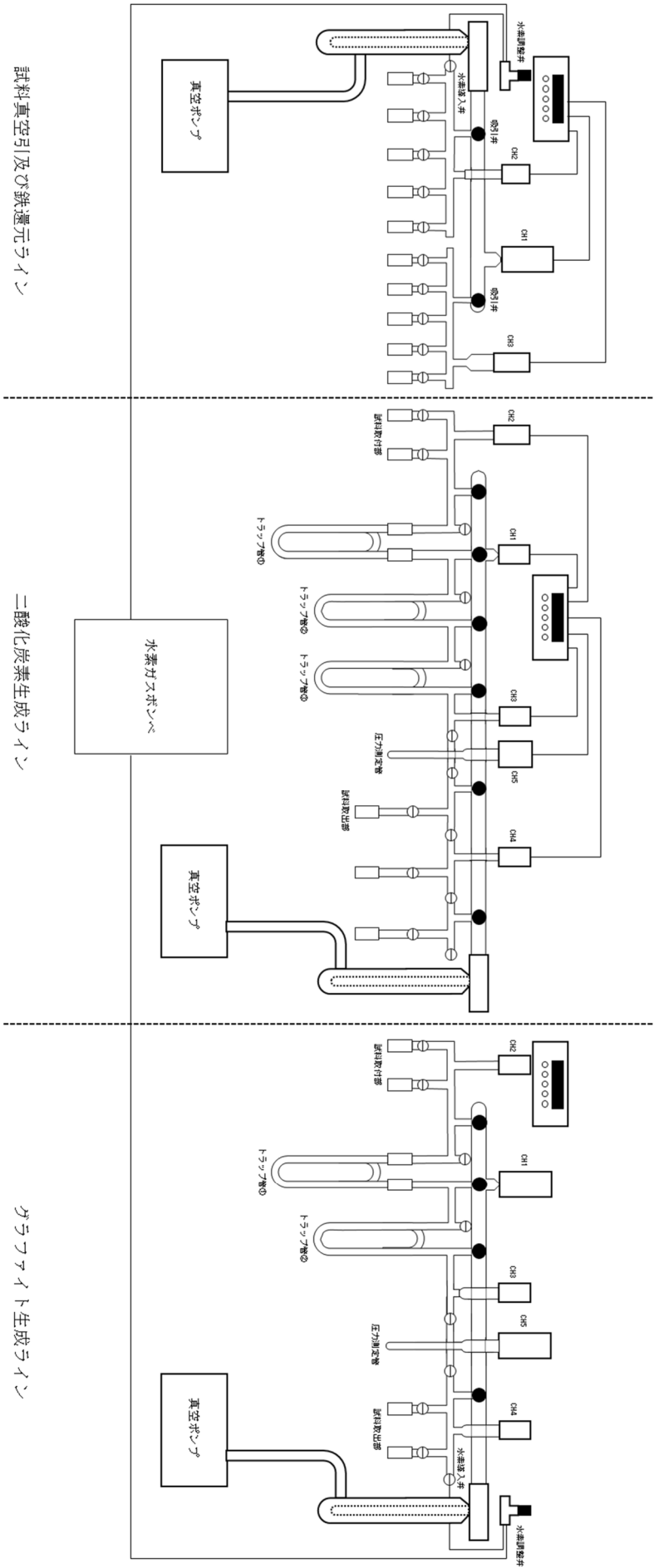


図 A.3 AMS 真空ライン前処理装置

C-14 測定における測定試料の調製法は、一般的にベンゼン合成法が用いられる。ベンゼン合成法では、燃焼で得られた  $\text{CO}_2$  をトラップし、その  $\text{CO}_2$  から炭酸カルシウムを合成して、最終的にベンゼンを合成する。しかしベンゼン合成法は操作に時間がかかり、分析担当者の技量も必要である。また、ガラス管で真空ラインを作る必要があるため、簡便な方法ではない。

そこで、より簡便に試料を調製できる方法として、二酸化炭素吸収法とゲル懸濁法について紹介する。これらの方法は、ベンゼン合成法に比べて試料中の炭素量が少なく、BG が高いため、検出下限値は劣るものの、環境モニタリング等、年代測定ほどの検出下限値を必要としない分析において、簡便さにおいては選択する余地がある。

### B.1 二酸化炭素吸収法

二酸化炭素吸収法は、燃焼などによって試料を燃焼して得られた  $\text{CO}_2$  をトラップした後、ベンゼン合成を行わずに、 $\text{CO}_2$  吸収剤によって  $\text{CO}_2$  を直接トラップし、 $\text{CO}_2$  吸収剤ごと測定試料に添加する方法である。

概要は以下のとおりである。<sup>58</sup>

試料を燃焼して発生した  $\text{CO}_2$  を、多量の  $\text{NaOH}$  に溶解させて、 $\text{CaCO}_3$  としてトラップする。その後、硫酸や硝酸などを滴下することで  $\text{CaCO}_3$  を少しずつ  $\text{CO}_2$  に分解し、発生した  $\text{CO}_2$  を二酸化炭素吸収剤で吸収する。二酸化炭素吸収剤とシンチレータをガラスバイアルに添加して、測定試料とする。

調製した測定試料は、低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置を使って計測する。

<sup>58</sup> 亀尾裕、島田亜佐子、石森健一郎、原賀智子、片山淳、星亜紀子、中島幹雄、研究施設等廃棄物に含まれる放射性核種の簡易・迅速分析法(分析指針)、JAEA-Technology 2009-51、(2009)



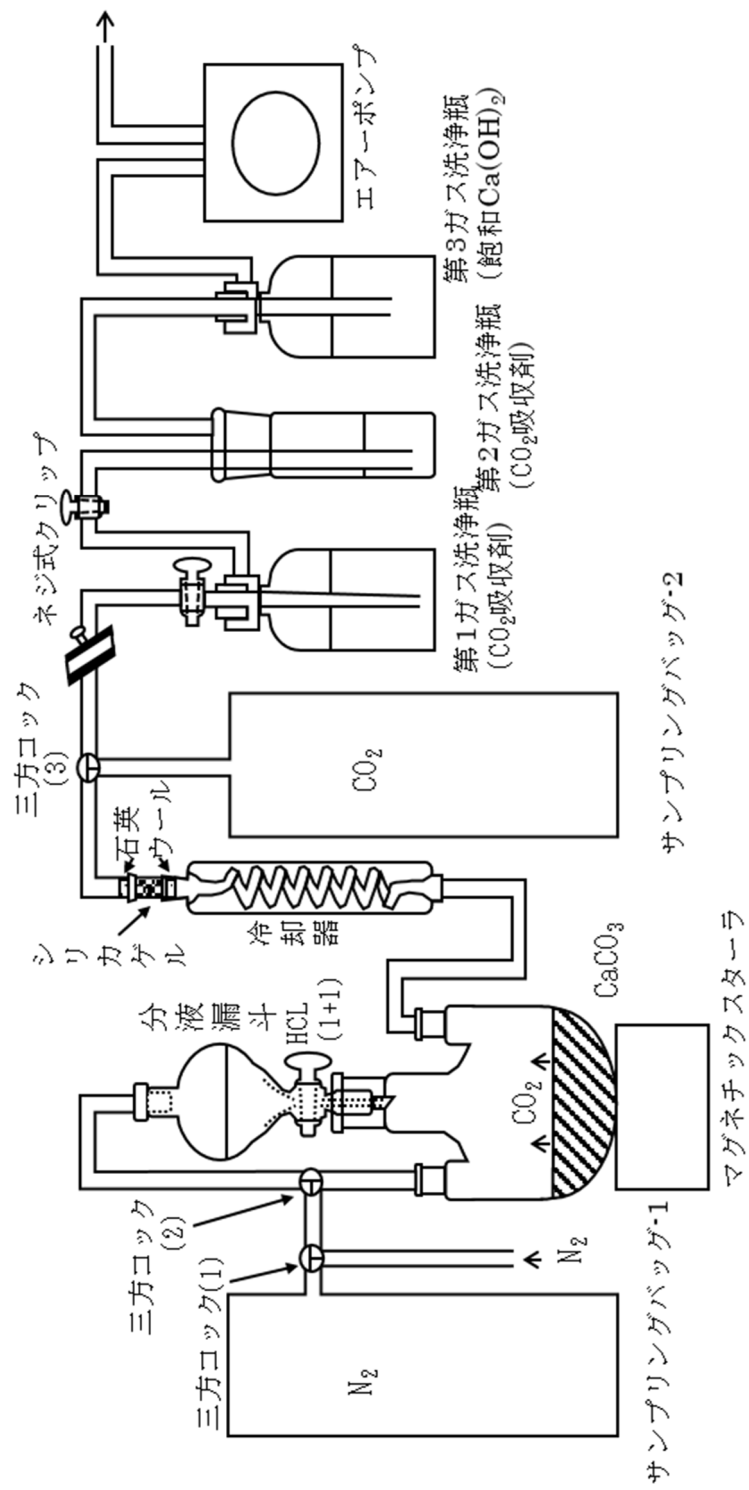


図 B.1.1 二酸化炭素吸収法

## B.2 ゲル懸濁法

ゲル懸濁法は、測定試料をゲル化させることで、試料由来の炭酸カルシウムをバイアル内に均一に分散させ、液体シンチレーションカウンタで測定する方法である。ゲル懸濁試料は安定性に優れ、試料が揮発するベンゼン合成法や、化学変化による着色で計数効率の低下が起こる二酸化炭素吸収法よりも、長期保存に有用である。<sup>59,60</sup> ゲル懸濁試料の調製には、ゲル化剤及び炭酸カルシウムの分散を保持することに適した乳化シンチレータを使用する必要がある。

概要は以下のとおりである。<sup>60</sup>

まず、試料を燃焼し、得られた CO<sub>2</sub> を十分量の NaOH に溶解させることで、CaCO<sub>3</sub> を得る。CaCO<sub>3</sub> に調製した試料を、ゲル化剤と乳化シンチレータとともにガラスバイアルに添加し、加温して振り混ぜ、均一化させる。その後、測定試料を冷却してゲル化させることで、固体である CaCO<sub>3</sub> が測定試料中に均一に分散した状態で固定することができる。

ゲル化剤には、一部の乳化シンチレータに過剰量の水を加えるとゲル化する性質を利用する方法と、粉末のゲル化剤を添加する方法がある。

水を用いる方法の利点は、調製試料の粘性が高温で高く、低温で低い点と、粉末のゲル化剤を使うよりも再現性が高くなりやすい点である。<sup>60</sup> 一方で、粉末のゲル化剤を用いる方法は、ゲル化剤を工夫することでより強固なゲルを生成することができ、安定性が高い試料を調製することができる点である。また、十分な加温と振とうを行うことで、均一な試料を生成することができる。<sup>61</sup>

また、水をゲル化剤に用いた場合は、長期間静置によって固体が沈降してしまった試料でも、再び振り混ぜることで再測定が可能になる。<sup>62</sup>

---

<sup>59</sup> G. Wakabayashi, H. Ohura, T. Okai, M. Matoba, H. Kakiuchi, N. Momoshima, H. Kawamura, Stability and reproducibility of gel-suspension samples for the liquid scintillation counting of <sup>14</sup>C using N-lauroyl-L-glutamic- $\alpha$ ,  $\gamma$ -dibutylamide, *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 240, No. 3, 929-930 (1999)

<sup>60</sup> K. PFEIFFER, D. RANK and M. TSCHURLOVITS, A Method for Counting <sup>14</sup>C as CaCO<sub>3</sub> in a Liquid Scintillator with Improved Precision, *Applied Radiation and Isotopes*, **32**, 665-667(1981)

<sup>61</sup> G. Wakabayashi, H. Ohura, T. Okai, M. Matoba, A. Nohtomi, H. Kakiuchi, N. Momoshima, H. Kawamura, Simple measurement of <sup>14</sup>C in the environment using a gel suspension method, *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 239, No. 3 (1999) 639-642

<sup>62</sup> 環境試料中炭素 <sup>14</sup>C 迅速分析法, (財)日本分析センター、16 環境委報告 001、2005

放射性炭素には、いくつかの表記方法がある。環境中の  $^{14}\text{C}$  濃度は、炭素 14 の比放射能 (Bq/gC) や放射能濃度 (Bq/m<sup>3</sup>、Bq/L 等) 等で表記されるのが一般的であるが、他にもパーミル (‰) を単位として表記する方法 ( $\Delta^{14}\text{C}$ ) や pMC (percent modern carbon) を単位として表記する方法がある。また、放射性炭素の濃度を用いて正確な年代を算出する場合、同位体分別効果を補正することは必須である。同位体分別効果とは、物理学的・化学的な変化を通して同位体比に変化が生じることである。本法では、各単位の関係とともに同位体分別効果の補正方法についても紹介する。

### C.1 パーミル(‰)を単位として表記する方法 ( $\Delta^{14}\text{C}$ )

一般的に、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比は  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比の変化の 2 倍になる規則性がある。この規則性により、 $^{14}\text{C}$  濃度の同位体分別の補正をするには、使用した標準物質と試料の  $\delta^{13}\text{C}$  が必要である。

$\Delta^{14}\text{C}$  (‰) は、標準物質の  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比 ( $A_{\text{abs}}$ ) に対する試料中の  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比 ( $A_{\text{SN}}$ ) の千分率偏差である。次式により定義される。<sup>63</sup>

$$\Delta^{14}\text{C} = (A_{\text{SN}} / A_{\text{abs}} - 1) \times 1000$$

ここで、

$A_{\text{SN}}$  : 試料中の単位質量当たりの  $^{14}\text{C}$  放射壊変率または  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比の同位体分別効果を補正した値。

$A_{\text{abs}}$  : 標準物質の同位体分別効果を補正し、1950 年代時点の値に補正した値。

放射性炭素の標準物質として、米国国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology、NIST) が配布しているシュウ酸 I (SRM4990) とシュウ酸 II (SRM4990C) が広く利用されている。

NIST シュウ酸の同位体分別効果を補正した値 ( $A_{\text{ON}}$ ) は以下のように定義される。

<sup>63</sup> Stuiver, M. and H. A. Polach: Discussion: Reporting of  $^{14}\text{C}$  data. *Radiocarbon*, **19**, 355-363 (1977)

$$A_{0N} = 0.95A_{0X} (1 - 19/1000)^2 / (1 + \delta^{13}C_{0X}/1000)^2$$

近似式は、

$$A_{0N} = 0.95A_{0X} [1 - \{2(19 + \delta^{13}C_{0X})/1000\}]$$

$A_{0X}$ : NIST シュウ酸 I (SRM4990) の単位質量当たりの  $^{14}C$  放射壊変率または  $^{14}C/^{12}C$  比

$\delta^{13}C_{0X}$ : 標準物質の  $^{13}C/^{12}C$  比に対する NIST シュウ酸 I (SRM4990) の  $^{13}C/^{12}C$  比の偏差(‰)

である。NIST シュウ酸 I (SRM4990) の単位質量当たりの  $^{14}C$  放射壊変率または  $^{14}C/^{12}C$  比を、1950 年の時点の値に補正し  $\delta^{13}C = -19‰$  に規格化し 0.95 倍<sup>64, 65</sup>したものである。

NIST シュウ酸 I (SRM4990) は既に枯渇しているため、シュウ酸 II (SRM4990C) を用いた場合には以下のように定義される<sup>66</sup>。

$$A_{0N} = 0.7459A_{0NOX} (1 - 25/1000)^2 / (1 + \delta^{13}C_{0NOX}/1000)^2$$

近似式は、

$$A_{0N} = 0.7459 A_{0NOX} [1 - \{2(25 + \delta^{13}C_{0NOX})/1000\}]$$

$A_{0NOX}$ : シュウ酸 II (SRM4990C) の単位質量当たりの  $^{14}C$  放射壊変率または  $^{14}C/^{12}C$  比

$^{13}C_{0NOX}$ : 標準試料の  $^{13}C/^{12}C$  比に対するシュウ酸 II (SRM4990C) の  $^{13}C/^{12}C$  比の偏差(‰)

標準物質中の  $^{14}C$  も時間とともに放射壊変するため、その分の補正を行う必要がある。これより、 $A_{ABS}$  は次式で算出される。

$$A_{ABS} = A_{0N} \exp(\lambda (y - 1950))$$

$y$ : 測定年 (西暦)

$\lambda$ : 崩壊定数 ( $\lambda/\text{year}^{-1} = 1/8267$ )

一方、 $A_{SN}$  は近似式として次式で表される。

<sup>64</sup> Broecker, W. S. and Olsen, E. A.: Lamont radiocarbon measurements VI. *Radiocarbon*, **1**, 111-132 (1959)

<sup>65</sup> 0.95 倍するのは、1955 年に作られた NIST シュウ酸 I (SRM4990) が核実験や化石燃料の燃焼の影響を少々受けているため、それを人類活動が顕著ではなかった西暦 1890 年に生育した木の  $^{14}C$  存在度 (1890 年の大気の  $^{14}C$  存在度) に補正するためである。

<sup>66</sup> Stuiver, M.: International agreements and the new oxalic acid standard. *Radiocarbon*, **25**: 793-795 (1983)

$$A_{SN} = A_{SA} [1 - \{2(25 + \delta^{13}C_{SA})/1000\}]$$

$A_{SA}$  : 試料中の単位質量当たりの  $^{14}C$  放射壊変率または  $^{14}C/^{12}C$  比

$\delta^{13}C_{SA}$  : 国際標準試料の  $^{13}C/^{12}C$  比に対する試料中の  $^{13}C/^{12}C$  の偏差 (‰)

である。

$A_{SN}$  は、試料の  $^{14}C$  放射壊変率または  $^{14}C/^{12}C$  比を  $\delta^{13}C = -25\%$  に規格化した値である。<sup>67</sup>

以上より、 $\Delta^{14}C$  (‰) を求めることができる。同位体分別効果や補正方法の詳細については、熊本ら(2015)<sup>68</sup>、中村(1999)<sup>69</sup>、大河内(2017)<sup>70</sup>等を参照されたい。

試料について同位体分別補正を行わない場合は、以下のように表される。

$$\delta^{14}C (\text{‰}) = (A_{SA} / A_{abs} - 1) \times 1000$$

## C.2 pMC (percent modern carbon) を単位として表記する方法

pMC は、1950 年の炭素濃度を 100 とした時の  $^{14}C$  濃度を表す単位である。

100pMC = 13.56 dpm/gC であるため、pMC と炭素 14 の比放射能 (Bq/gC) の関係は次式に表される<sup>71</sup>。

$$^{14}C \text{ activity (dpm/gC)} = 13.56 \times \text{pMC} / 100$$

$$\text{炭素 14 の比放射能 (Bq/gC)} = \text{pMC} \times 0.00226$$

pMC (%) は  $\Delta^{14}C$  (‰) で表すと以下の式になる。

$$\text{pMC} (\%) = (\Delta^{14}C / 1000 + 1) \times 100$$

<sup>67</sup> 試料を採取した年と測定を行った年が異なる場合には、 $A_{SN}$  も放射壊変分を補正する必要がある。

<sup>68</sup> 熊本雄一郎、荒巻能史、炭素同位体比 ( $\Delta^{14}C$ 、 $\delta^{13}C$ )、海洋観測ガイドライン, **3**, Chap.9, G309JP-1 (2015)

<sup>69</sup> 中村俊夫, 第 1 章: 放射性炭素年代測定法、長友恒人編、考古学のための年代測定学入門、古今書院、1-36(1999)

<sup>70</sup> 大河内直彦, 化合物レベル放射性炭素年代法, 地球化学, **51**, 135-152(2017)

<sup>71</sup> Mook, W.G. and van der Plicht, J.: Reporting  $^{14}C$  Activities and Concentrations, *Radiocarbon*, 41, 227-239(1999)



# 付 録





## 付録 A 核データ

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。核データ集の例としては、放射能測定法シリーズ 7「ゲルマニウム半導体検出器による $\gamma$ 線スペクトロメトリー」の第 6 章「核データ」を参照のこと。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) より取得した炭素 14 の核データを表 1.1 に示す。併せて、炭素 14 の壊変図を図 1.1 に示す。

表 1.1 炭素 14 の核データ

| 半減期(年)        | $\beta$ 線最大エネルギー(keV) | 壊変様式(放出割合(%))  |
|---------------|-----------------------|----------------|
| $5700 \pm 30$ | $156.475 \pm 0.004$   | $\beta$ -(100) |

※1 核データの出典は、ENSDF(1998年4月時点)である。

※2 半減期及び $\beta$ 線最大エネルギーは不確かさとともに記載した。

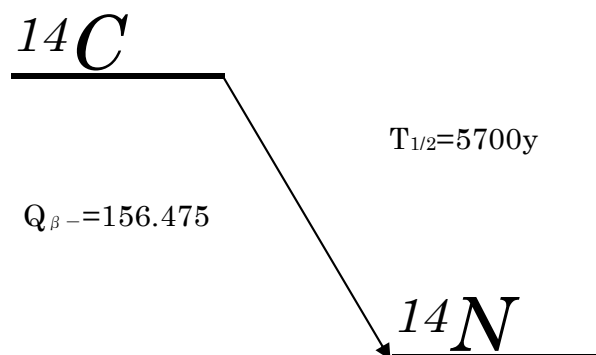


図 1.1  $^{14}\text{C}$  の壊変様式



## 付録C クロスチェックについて

米、砂糖、粉乳およびすり身中の放射性炭素を、5分析機関の参加を得て、4種類の分析法を用いて測定することによりクロスチェックを実施した。

### 1. 試料の調製

- (1) 米 : 市販の標準価格米 2kg をよく混合して分析試料とした。
- (2) 砂糖 : 市販のグラニュー糖 2kg をよく混合して分析試料とした。
- (3) 粉乳 : 市販の乳児用ドライミルク 1kg をよく混合して分析試料とした。
- (4) すり身 : すり身(かまぼこの原料)2kg 生をミキサーで粉砕した後、凍結乾燥し、得られた乾燥物を粉砕混合し、酸素気流中で燃焼した。発生した二酸化炭素をアンモニア水中に捕集し、塩化カルシウムを加え炭酸カルシウム沈殿とし、乾燥して分析試料とした。

### 2. 均一性試験結果

#### (1) 方法

燃焼する試料重量を 0~20g 程度の範囲で変化させ、回収される炭素重量を測定し、両者が比例関係にあることを確認する。

#### (2) 結果

燃焼重量と回収炭素量は、ほぼ比例関係にあることを確認した。各試料について、燃焼供試量 1g あたりの回収炭素量を以下に示す。

| 試料名     | 米    | 砂糖   | 粉乳   | すり身  |
|---------|------|------|------|------|
| 回収炭素(g) | 0.35 | 0.40 | 0.48 | 0.43 |

### 3. クロスチェック実施分析法

|          |      |
|----------|------|
| ベンゼン合成法  | 3 機関 |
| 加速器質量分析法 | 1 機関 |
| 気体計数法    | 1 機関 |
| 二酸化炭素吸収法 | 1 機関 |

#### 4. 結果

クロスチェックの結果を表-1に示す。

表-1 クロスチェック結果

(単位:Bq/gC)

| 試料                  | 米      | 砂糖     | 粉乳    | すり身    |
|---------------------|--------|--------|-------|--------|
| 平均値                 | 0.258  | 0.262  | 0.251 | 0.238  |
| 標準偏差 $\sigma_{n-1}$ | 0.0053 | 0.0046 | 0.014 | 0.0051 |
| 変動係数(%)             | 2.1    | 1.8    | 5.8   | 2.2    |

(注)データ数は6個である。

参考文献

作成中