

放射性セリウム分析法

昭和 5 2 年

文 部 科 学 省

放射線審議会測定部会の委員及び専門委員

委員(部会長)	齋藤信房	東京大学理学部
	池田長生	東京教育大学理学部
	伊沢正実	放射線医学総合研究所
	井上弥次郎	電子技術総合研究所
	下村孟	国立衛生試験所
	浜田達二	理化学研究所
	浜田政彦	国立がんセンター
専門委員	阿部史朗	放射線医学総合研究所
	石川友清	日本原子力研究所
	浦久保五郎	国立衛生試験所
	岡野眞治	理化学研究所
	笠井篤	日本原子力研究所
	葛城幸雄	気象研究所
	小林宏信	農業技術研究所
	塩崎愈	海上保安庁水路部
	団野皓文	鹿児島大学農学部
	敦賀花人	東海区水産研究所
	山県登	国立公衆衛生院

本分析法の作成にあたっては、上記委員のほか下記の方々の協力を得た。

河村正一	放射線医学総合研究所
木村幹	青山学院大学理工学部
大和愛司	動力炉・核燃料開発事業団
森田茂樹	茨城県公害技術センター
西村耕一	財団法人 日本分析センター
吉清水克己	財団法人 日本分析センター

(敬称略・五十音順)

目 次

第 1 章 序 論	1
第 2 章 試 薬	3
第 3 章 海水中の放射性セリウムの分析法	6
3.1 第 1 法 (鉄共沈 - 溶媒抽出法)	6
3.2 第 2 法 (イオン交換 - 溶媒抽出法)	10
第 4 章 海産生物 (灰) 中の放射性セリウムの分析法	13
4.1 第 1 法 (硝酸分解 - 溶媒抽出法)	13
4.2 第 2 法 (硝酸分解 - イオン交換法)	15
第 5 章 海底堆積物中の放射性セリウムの分析法	18
5.1 第 1 法 (硝酸浸出 - 溶媒抽出法)	18
5.2 第 2 法 (硝酸浸出 - イオン交換法)	20
付録 1. 分析結果報告書の例	23

第 1 章 序 論

本マニュアルは放射性降下物及び原子力施設から排出されて環境を汚染する放射性核種のうち、核分裂生成物で、核分裂収率の高い放射性セリウムについて海水、海産生物および海底堆積物などの分析法を定めたものである。

環境放射能の調査研究で問題となる放射性セリウムは、 ^{141}Ce （半減期32日）及び ^{144}Ce （半減期284日）であるが、本マニュアルは長寿命の ^{144}Ce の測定を対象として、セリウムを化学的に分離した後、 ^{144}Ce の娘核種の ^{144}Pr の β 線を選別測定して定量する方法である。

放射性セリウムは環境汚染の指標によく用いられる ^{137}Cs の核分裂収率に近く、その半減期は ^{137}Cs の約1/40である。したがって核分裂後約2年までは ^{137}Cs の放射能よりも ^{144}Ce の放射能がはるかに高く、核分裂生成物の検出に便利ことがある。比較的高レベルの ^{144}Ce はすでに定められたマニュアルのうち、 $\text{NaI}(\text{Tl})$ シンチレーションスペクトロメトリや $\text{Ge}(\text{Li})$ 半導体スペクトロメトリなどの機器分析により定量できるが本マニュアルが目標とする低レベルでは感度の点で不十分である。

本マニュアルは標準的な分析法として定めたものであり実験設備、器具、その他の理由により適切な分析法が選択できるよう、操作が異なる方法を並記してある。また、本法の溶媒抽出法のうち、 HDEHP による方法は非常に優れた選択性を持ちセリウムを抽出分離できる。

各試料に対する分析法の概要は次の通りである。

(1) 海水については、セリウムを水酸化第二鉄で共沈濃縮し、ついでシュウ酸塩分離、溶媒抽出で分離した後、再びシュウ酸セリウムとして沈殿させ測定する。

あるいは、水酸化マグネシウムにより共沈捕集した後、イオン交換分離を経て上記の溶媒抽出以下の操作を行なう。

(2) 海産生物（灰分）及び(3) 海底堆積物（乾燥細土）については、セリウムを硝酸で浸出したのちシュウ酸塩分離、及び(1)の溶媒抽出以下の操作を行なうか、あるいは、上記の操作のうちシュウ酸塩による分離精製をイオン交換分離にかえる。

上記に示した分析法は、用いるガスフロー低バックグラウンド計数装置の計数効率、バックグラウンド、測定時間により分析可能レベルは多少異なるが、計数効率30%、測定時間60分、バックグラウンド1cpmとして検出可能レベルを計数誤差の 3σ とすれば、その値はおおよそ下記のようにある。

試料	試料量	分析目標レベル
海水	20 l	0.05 pCi/l
海産生物(灰分)	20 g	0.05 pCi/g
海底堆積物(乾燥細土)	50 g	0.02 pCi/g

第 2 章 試 薬

本マニュアルに記載された方法にしたがって分析をおこなう場合に必要な試薬と、その作り方を示す。

本文中の重量ならびに容量の数字は、単に処方割合を示すものである。したがって調製にあたっては、必要量に応じて適宜増減する。

また、試薬は J I S 試薬の最上級品位のものを、J I S に規定されていないものについてはできるだけ化学的純度の高いものを用いる。

なお、各試薬の次のカッコ内の数字は、その試薬の濃度を示す。

1. 固体試薬

シュウ酸

水酸化ナトリウム

臭素酸ナトリウム

2. 担体保存原液

セリウム溶液 ($10 \text{ mg Ce}^{3+}/\text{ml}$)¹⁾ : 市販の硝酸セリウムには、トリウム及びその娘核種が含まれているので、これらを次の操作であらかじめ除いておく。

- (1) 硝酸セリウム n 水和物 ($n = 4 \sim 6$) 20 g に水 3.5 ml を加えて飽和溶液を作り、これを 200 ml 分液漏斗(A)に移す。
- (2) 分液漏斗(A)にリン酸トリブチル (T B P) - トルエン溶液 ($50 \text{ v/v}\%$) 70 ml を加えて 15 分間激しく振り混ぜた後、水層を 200 ml 分液漏斗(B)に移す。有機層は保存する。
- (3) リン酸トリブチル (T B P) - トルエン溶液 ($50 \text{ v/v}\%$) 70 ml を分液漏斗(B)に加えて 15 分間振り混ぜ、水層を捨てる。分液漏斗(B)の有機層を保存した分液漏斗(A)中の有機層に合せ、硝酸 ($3+2$) 20 ml を加えて、 2 分間振り混ぜた後、水層を 100 ml 分液漏斗(C)
- (4) あらかじめ硝酸 ($3+2$) と振り混ぜ平衡にしたリン酸トリブチル (T B P) - トルエン溶液 ($50 \text{ v/v}\%$) 30 ml を分液漏斗(C)に加えて 2 分間振り混ぜる。水層を 100 ml 分液漏斗(D)にとり、ベンゼン 15 ml を加えて 1 分間振り混ぜ洗浄する。
- (5) 水層を 200 ml ビーカーにとり、水酸化セリウムの沈殿が生成するまでアンモニア水を加え、さらに 30% 過酸化水素水 1 ml を加えて水浴上で 10 分間加熱、沈殿を熟成させる。

1) 現在のところは Johnson Mathey の超高純度試薬はそのまま使用してさしつかえない。

- (6) 放冷後，上澄み液と沈殿を100 ml 遠心沈殿管に入れて遠心分離し，上澄み液を捨てる。
- (7) 沈殿に硝酸(1+1) 20 ml を加えて溶かし，水を加えて全容を約500 ml とし，これを保存液とする。この溶液1 ml はセリウム約10 mgを含む
(この溶液中の正確なセリウム濃度は，シュウ酸セリウムとして沈殿させた後，強熱して酸化セリウム(CeO_2)とし，その重さをはかり求める。)

(8) 担体溶液

セリウム溶液($1\text{ mg } Ce^{3+}/\text{ml}$)：保存原液20 ml を分取し200 ml メスフラスコに移し，標線まで水で薄めセリウム担体溶液とする。

ランタン溶液($10\text{ mg } La^{3+}/\text{ml}$)：硝酸ランタン($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) 31.2 g をビーカーにとり，塩酸10 ml と水を加えて溶かし，メスフラスコ1 l に移し入れ，水を標線まで加えて振り混ぜる。

鉄溶液($50\text{ mg } Fe^{3+}/\text{ml}$)：塩化第二鉄($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 24.2 g を塩酸10 ml と水に溶かし，100 ml メスフラスコに移し入れ水を標線まで加え振り混ぜる。

3. 放射能標準溶液

^{144}Ce 標準溶液(約1000 dpm/ml)：既知量の ^{144}Ce を含む溶液を薄めて作る。例えば $^{144}CeCl_3^{(2)}$ [2.22×10^5 dpm/g溶液，塩酸(1+99)溶液]を塩酸(1+99)で薄める。

4. 酸

塩酸

塩酸(1+1)：塩酸1容に水1容を混合する。

“(1+2)： “ 1 “ 2 “

“(1+3)： “ 1 “ 3 “

“(1+6)： “ 1 “ 6 “

硝酸

硝酸(7+3)：硝酸7容に水3容を混合する。

“(1+140)： “ 1 “ 140 “

硫酸(1+8)：水8容に硫酸1容を混合する。

“(1+17)： “ 17 “ 1 “

2) 日本アイソトープ協会〔(〒)113 東京都文京区本駒込2丁目28番45号〕より頒布されている。

過塩素酸：約70%

5. アルカリ溶液

水酸化ナトリウム溶液(40w/v%)：水酸化ナトリウム100gを水に溶かして250mlとする。

水酸化ナトリウム溶液(10w/v%)：水酸化ナトリウム100gを水に溶かして1lとする。

水酸化ナトリウム溶液(5w/v%)：水酸化ナトリウム50gを水に溶かして1lとする。

アンモニア水

6. 塩類溶液

臭素酸ナトリウム溶液(30w/v%)：臭素酸ナトリウム30gを水に溶かし100mlとする。

HDEHP-nヘプタン溶液(25w/v%)：ジ(2-エチルヘキシル)リン酸25gをnヘプタンに溶かして100mlとする。

リン酸トリブチル(TBP)：使用直前に等量の硝酸(2+1)で10分間振とうしておく。

7. その他

過酸化水素水

エタノール

ジエチルエーテル

強酸性陽イオン交換樹脂(74~149 μ)

(例えばDowex 50w-X8)

吸収板：銅板，もしくはアルミニウム板で約200mg/cm²の厚さの一定したものをを用いる。

吸収板はあらかじめ放射能をチェックしておく。

第3章 海水中の放射性セリウムの分析方法

3.1 第1法（共沈－溶媒抽出法）

本法は海水中の放射性セリウムを鉄，ランタン，セリウムにより共沈濃縮したのち硝酸に溶解する。この溶液からセリウム，ランタンなどをシュウ酸塩として沈殿生成させ大部分の他元素から分離し，さらに沈殿は硝酸に溶解した後，溶媒抽出－逆抽出してセリウムを分離する。分離したセリウムは再びシュウ酸セリウムとして沈殿させマウントする。 ^{144}Ce と放射平衡にある娘核種の ^{144}Pr の β 線を吸収板を用いて選別して計測し， ^{144}Ce を定量する方法である。この方法は試料20 lを用いた場合約 ^{144}Ce 0.05 pCi/l が定量できる。

3.1.1 試薬および装置，器具

担体溶液 セリウム担体溶液(1mg Ce^{3+} /ml)

ランタン担体溶液(10mg La^{3+} /ml)

鉄担体溶液(50mg Fe^{3+} /ml)

標準溶液 ^{144}Ce 標準溶液(1000 dpm ^{144}Ce /ml)

酸 硝酸

硝酸(7+3)

過塩素酸

アルカリ 水酸化ナトリウム溶液(10 w/v% , 5 w/v%)

塩 類 臭素酸ナトリウム溶液(30 w/v%)

有機溶媒，HDEHP-nヘプタン溶液(25 w/v%)またはリン酸トリブチル(TBP)

その他 エタノール

ジエチルエーテル

過酸化水素水

装置 ガスフロー型低バックグラウンド計数装置

電気炉

器具その他 パイプヒータ，大型タンク（ほうろう又はポリエチレン），分液漏斗，メンブランフィルタ，ろ紙。

3.1.2 分析操作

1) 試料は採水時に海水1 lにつき硝酸10 mlを加える¹⁾。

1) 海水中の放射性セリウムが器壁に吸着するのを防ぐためである。

- 2) 試料は海水20 l相当量を大型ホーロータンク,またはポリエチレン製タンクにとり,セリウム担体溶液(1 mg Ce³⁺/ml)10 ml,ランタン担体溶液(10 mg La³⁺/ml)3 ml および鉄担体溶液(50 mg Fe³⁺/ml)4 ml を加えてよくかきまぜる。
- 3) 水酸化ナトリウム溶液(5 w/v%)を加え,よくかきまぜ, pH9に調整し,パイプヒータで約80°Cまで加温し沈殿を熟成する。
- 4) 放置して沈殿を十分に凝集沈降させ,上澄み液をサイフォンで静かに抜きとり,スラリーを遠心沈殿管(250 ml)を用いて遠心分離する。
- 5) 沈殿を硝酸約30 mlで溶かし,ビーカーに移し,遠心沈殿管は水洗して洗液は主液に加える。水酸化ナトリウム溶液(10 w/v%)を水酸化第二鉄が生成し始めるまで加える。これにシュウ酸20 gを加えよくかき混ぜて溶かし,水酸化ナトリウム溶液(5 w/v%)を加えてpH約1に調節し,加熱してシュウ酸塩を沈殿させる²⁾。
- 6) 加温熟成したのち放冷する。メンブランフィルタ(孔径3 μ, 47 mm φ)で吸引ろ過し,沈殿は水で洗浄したのち,ろ紙とともに磁器ルツボに入れ乾燥する。
- 7) 電気炉に入れ約700°Cで加熱して灰化する。
- 8) 灰化した残分はビーカーに移し,ルツボに付着した灰分は硝酸10 mlを用いて先のビーカーに洗い移す。
- 9) 硝酸10 mlと過酸化水素水5 mlを加え静かに加熱して溶液が透明になるまで過酸化水素水の滴加を繰り返し,気泡がなくなるまで加熱を続ける。
- 10) 放冷後,溶液を分液漏斗に移し入れ,ビーカーは臭素酸ナトリウム溶液(30 w/v%)3 mlずつで2回洗い,分液漏斗中の主液に合せる。³⁾
- 11) HDEHP-nヘプタン溶液(25 w/v%)(またはTBP)15 mlを分液漏斗に加え,3分間激しく振り混ぜセリウムを抽出し,静置する。
- 12) 水層は別の分液漏斗に移し入れ,セリウムを抽出したHDEHP層は保存する。移し入れた水層にさらにHDEHP-nヘプタン溶液(25 w/v%)を加え抽出を繰り返す。静置後,水層は捨て有機層は先に保存した有機層に合せる。
- 13) 有機層には硝酸(7+3)20 mlと臭素酸ナトリウム溶液(30 w/v%)2滴を加え振り混ぜ洗浄し,水層は捨てる。洗浄操作をさらにもう一度繰り返す。
- 14) 硝酸(7+3)30 mlと過酸化水素水1 mlを加え,5分間激しく振り混ぜセリウムを逆

2) 沈殿が生成しないときは, pHを1.5位まで上げると生成する。上澄み液は緑色である。

3) この操作で溶液の硝酸濃度は約10 Nになる。沈殿を溶解するとき乾固した場合には硝酸10 mlと少量の過酸化水素水を改めて加え加熱すればよい。

抽出し⁴⁾，(T B Pを用いた場合には逆抽出を3回くり返す) 静置する。

15) 水層はピーカ(100ml)に移しとり，過塩素酸0.5 ml を加え熱板上で加熱して蒸発乾固する。

3.1.3 測定試料の調製法

1) 3.1.2 15) の蒸発乾固した残留物に，過酸化水素水2滴，硝酸0.5ml および水2.5 ml を加えて溶解し，シュウ酸0.5 gを加えかきまぜながら加温してシュウ酸セリウムを沈殿させる。

2) 放冷後，分離型ろ過器に重量既知のろ紙(5種C)を付け，吸引ろ過する。沈殿およびろ紙は水で十分洗浄する。ついでエタノール(99.5 v/v%)，ジエチルエーテルで洗浄する⁵⁾。

3) 沈殿をろ紙ごと真空デシケータ中で5分間真空乾燥した後，常圧にもどし5分間放置後重さをはかる。この操作を恒量値が得られるまでくり返す。

4) 沈殿をろ紙ごとマイラまたはクレハロン(市販の薄いもの)で包むか，固定剤(コロジオンなど)で試料さらに接着する。

3.1.4 測定

3.1.3で調製した測定試料をガスフロー型低バックグラウンド計数装置を用いて¹⁴⁴Ce と放射平衡にある娘核種¹⁴⁴Pr のβ線を吸収板を用いて選別して以下の順序に従って測定する。

1) 使用機器の名称，型式，試料の形状などを記録する。

2) 適当なチェック用線源を用いて，計数装置の作動が正常か否かを確認する。

3) 測定に用いる吸収板(200 mg/cm²)をのせ，バックグラウンドを測定する。(バックグラウンドの計数値：N_b)

4) 試料をろ紙ごと測定容器に入れ，吸収板をのせ1時間測定する。(試料の全計数：N_s)

5) 試料の計数率からバックグラウンド計数率を差し引き正味の計数率および標準偏差を求める。

$$N \pm \Delta N = \left(\frac{N_s}{T_s} - \frac{N_b}{T_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{T_s^2} + \frac{N_b}{T_b^2}}$$

N : 正味計数率 cpm

ΔN : 標準偏差

N_s : 試料の全計数値

4) HDEHPと硝酸の混合物は発火して爆発の恐れがあるので，使用後は多量の水で，洗浄して硝酸を除いておく。

5) 使用するろ紙は本文操作と同等の処理をした後に重さを量り分離型ろ過器につける。

T_s : 試料の測定時間(分)

N_b : バックグラウンドの計数值

T_b : バックグラウンドの測定時間(分)

3.1.5 化学収率の求め方

- 1) 3.1.3 の操作で得られた測定試料の重さをはかり,ろ紙の重さを差し引いて沈殿の重さを求める。
- 2) 沈殿の化学形はCe₂(C₂O₄)₃・10H₂O 分子量は724.46 と考えられるのでCe10 mg は沈殿25.85 mg に相当する。従って沈殿の重さ(mg) から化学収率を次式により求める。

$$\text{化学収率(\%)} = \frac{\text{沈殿の重さ(mg)}}{25.85} \times 100$$

3.1.6 計数効率の求め方

- 1) セリウム担体溶液10 ml をピーカにとり,これに¹⁴⁴Ce 標準溶液の一定量(約1000 dpm)を加え,水浴上で蒸発乾固する。
- 2) 3.1.3 の操作に従って測定試料を調製する。
- 3) 3.1.5 の操作に従って試料の化学収率を求める。
- 4) 3.1.4 の操作に従って放射能を測定し,計数率(cpm)を求める⁶⁾。
- 5) 次式から計数効率(%)を求める。

$$\text{計数効率(\%)} = \frac{\text{計数值(cpm)}}{\text{加えた}^{144}\text{Ceの量(dpm)}} \times \frac{100}{\text{化学収率(\%)}} \times 100$$

- 6) 1)~4) の操作に従い5個の試料を調製し,計数効率を求め最大値,最少値を除き3個の平均をもって計数効率とする⁷⁾。

3.1.7 計算

海水中の¹⁴⁴Ce の濃度(pCi/l)を次式により計算する。

$$a = \left[\left(\frac{N_s}{T_s} - \frac{N_b}{T_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{T_s^2} + \frac{N_b}{T_b^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{Y} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{e^{-\frac{0.693}{285} t}}$$

6) 総計数值が10⁴ カウントになるよう測定時間を定める。

7) ここで求められる計数効率は吸収板による外部吸収補正係数を含んでいるので,他の核種の測定には用いられない。

ここで a : 海水中の ^{144}Ce 濃度 (pCi/l)

N_s : 試料の全計数値

T_s : 試料の測定時間 (分)

N_b : バックグラウンド計数値

T_b : バックグラウンドの測定時間 (分)

E : 計数効率 (%)

Y : 化学収率 (%)

W : 試料量 (l)

t : 試料採取から測定までの時間 (日)

3.2 第2法 (イオン交換 - 溶媒抽出法)

本法は放射性セリウムをセリウム担体と共に水酸化マグネシウムと共に沈させ濃縮した後、塩酸に溶解し、陽イオン交換樹脂法、溶媒抽出法により精製し、最後にシュウ酸セリウムとして沈殿させマウントする。 ^{144}Ce と放射平衡にある娘核種の ^{144}Pr の β 線を吸収板を用いて選別して計測し、 ^{144}Ce を定量する方法である。この方法は試料 20 l を用いた場合約 ^{144}Ce 0.05 pCi/l が定量できる。

3.2.1 試薬および装置、器具

担体溶液 セリウム担体溶液 ($1\text{ mg Ce}^{3+}/\text{ml}$)

酸 硝酸

 塩酸

 塩酸 ($1+1$), ($1+2$), ($1+3$)

 塩酸 ($1+6$)

 硫酸 ($1+8$), ($3+7$)

 硫酸 ($1+17$)

 シュウ酸

アルカリ アンモニア水 ($28\% \text{ NH}_3$)

 水酸化ナトリウム溶液 ($40\text{ w/v}\%$), ($30\text{ w/v}\%$)

塩 類 臭素酸ナトリウム溶液 ($30\text{ w/v}\%$)

 有機溶媒, HDEHP-n ヘプタン溶液 ($25\text{ w/v}\%$) またはリン酸トリブチル (TBP)

その他 エタノール ($99.5\text{ v/v}\%$)

 ジエチルエーテル

 過酸化水素水

装置 ガスフロー型低バックグラウンド計数装置

器具 分液漏斗

イオン交換カラム

イオン交換樹脂カラム(I)の調製法

樹脂は強酸性陽イオン交換樹脂(例えばDowex 50W-X8)74~149 μ を約50mlとり塩酸(1+1)を加えてかき混ぜたのち傾斜法により上澄み液を捨て、水で5~6回洗浄する。次に塩酸(1+3)で3~4回洗浄し、ついで洗液がリトマス試験紙の赤変(酸性)を認めなくなるまで水で洗浄する。水酸化ナトリウム溶液(30w/v%)で中和しさらに過剰に加えアルカリ性とする。洗液がフェノールフタレインの赤色を認めなくなるまで水で洗浄する。新しい樹脂を用いるときは塩酸-水酸化ナトリウム処理を2~3回反復してコンディショニングを行う必要がある。Na型にした樹脂を内径1cm、長さ20cmのカラムに樹脂柱の高さが17cmになるようにつめる。カラムを水20ml、塩酸(1+2)100ml、水20ml、硫酸(3+7)70ml、水20mlで順次洗浄した後用いる。

3.2.2 分析操作

- 1) 試料は採取時に海水1lにつき硝酸10ml⁸⁾を加える。
- 2) 試料は海水20l相当量にセリウム担体溶液(1mg Ce³⁺/ml)10mlを加え、よくかき混ぜたのち5lビーカーにつき分ける。
- 3) 試料をよくかき混ぜながら水酸化ナトリウム溶液(40w/v%)を少量ずつ加え、生成した水酸化マグネシウムの沈殿でわずかに白濁する程度にする。
- 4) ガスバーナ上で約70°Cになるまで加熱熟成した後、放冷し、沈殿を沈降させる。
- 5) プフナー漏斗を用いて上澄み液のみを吸引炉過し、ろ液は捨てる。
- 6) 沈殿を含む残液に塩酸を加え溶解し、1lビーカーに移す。
- 7) プフナー漏斗とろ紙を塩酸(1+3)で洗浄し、洗浄液を1lビーカーに加える。
- 8) 過酸化水素水0.5mlを加え、アンモニア水でアルカリ性にする。沈殿が沈降するのを待ってからガラスフィルタ(11G-4)を用いて吸引ろ過する。沈殿を過酸化水素水1滴とアンモニア水1滴を加えた少量の水で洗浄し、ろ液と洗液は捨てる。
- 9) ガラスフィルタ上の沈殿を3mlの硝酸に溶解し、溶液を100mlビーカーに取る。ガラスフィルタを27mlの水で洗浄し、洗液を主液に合わせる。
- 10) できる限りすみやかに陽イオン交換樹脂カラム(I)に移し、毎分1~2mlの割合で流す。流出液は捨てる。塩酸(1+6)90mlを通し流出液は捨てる。硫酸(1+17)120ml

8) ¹⁴⁴Ce が器壁に吸着するのを防ぐためである。

を通し流出液は捨てる。次に硫酸(1+8)70mlを通し、溶出液は新しい100mlビーカーにとる。

- 11) 過酸化水素水2~3滴を加えた後、さらにアンモニア水を加えてアルカリ性にし、セリウムの水酸化物を沈殿させる。
- 12) ガラスフィルタ(11G-4)でろ過し、アンモニア水1滴と、過酸化水素水1滴を加えた少量の水で洗浄する。
- 13) 沈殿を硝酸(1+1)10mlで溶解し少量の水で洗浄する。溶液と洗液を別の100mlビーカーにとる、水浴上で加熱蒸発乾固し硝酸15mlを加え溶解する。
- 14) 以下海水中の放射性セリウム分析法(第一法)3.1.2 10)以下に従って操作する。

3.2.3 測定試料の調製法

- 1) 3.1.3 測定試料の調製法に従って操作し、測定試料を調製する。

3.2.4 測定

- 1) 3.1.4 測定に従って試料の放射能を測定する。

3.2.5 化学収率の求め方

- 1) 3.1.5 化学収率の求め方に従って化学収率を求める。

3.2.6 計数効率の求め方

- 1) 3.1.6 計数効率の求め方に従って計数効率を求める。

3.2.7 計算

- 1) 3.1.7 計算に従って ^{144}Ce の濃度を計算する。

第4章 海産生物（灰）中の放射性セリウム分析法

4.1 第1法（硝酸分解－溶媒抽出法）

本法は海産生物灰にセリウム，ランタン担体を加え， ^{144}Ce を硝酸浸出し，シュウ酸塩の沈殿を生成させて大部分の他元素，特にリン酸塩から分離したのち，溶媒抽出－逆抽出し，最終的にシュウ酸セリウムとして回収し， ^{144}Ce と放射平衡にある娘核種の ^{144}Pr の β 線を吸収板を用いて選別して計測し，定量する方法である。本法によれば，海産生物灰20gを用いた場合約 ^{144}Ce 0.05 pCi/g（灰）が定量できる。

4.1.1 試薬および装置，器具

担体溶液	セリウム担体溶液（1 mg Ce^{3+} /ml） ランタン担体溶液（10 mg La^{3+} /ml）
酸	硝酸 硝酸（7+3） 過塩素酸，シュウ酸
アルカリ	水酸化ナトリウム溶液（10 w/v%） " "（5 w/v%） アンモニア水
塩類溶液	臭素酸ナトリウム溶液（30 w/v%） 有機溶媒，HDEHP-nヘプタン溶液（25 w/v%）またはリン酸トリブチル（TBP）
その他	過酸化水素水 オクチルアルコール
装置	ガスフロー型低バックグラウンド計数装置 電気炉
器具	分液漏斗

4.1.2 試料の調製

- (1) 海藻は葉，基部を採取し，現場の海水で付着物，砂泥などを洗い落して陸揚し，水道水でざっと洗う。
- (2) 試料の一部，1 kg程度を水分定量用に取り分け，タオルなどで水を吸い取って生重量を量り，次に105℃で乾燥して乾燥重量を量る。

残りの試料は腐敗しない程度に風乾して実験室に運び，熱風乾燥，最後に105℃で乾燥して重さを量る。

(3) 魚，貝，甲殻類などは凍結あるいは冷蔵して実験室に運び，必要に応じて部位別に分けて生重量を量った後，海藻に準じて乾燥し，乾燥重量を量る。

シラスなどのように凍結すると解凍した際に魚体が崩れて取り扱い難くなる試料はアルコールなどに漬けて輸送する。ナマコ，底生魚類などの消化管，底生魚のエラなどには泥が多い場合があるので注意して除く。

(4) 乾燥した試料を直径25 cm 程度の磁器さらに分け取り，ガスバーナで燃えないように注意しながら，可燃性ガスがほとんど出なくなるまで炭化する。

(5) 450～500°Cに調節した電気炉中で灰化し，貝殻などの夾雑物を取り除いて重さを量り，灰分重量とする。

(6) 乳鉢ですりつぶして分析試料とする。必要に応じてふるいにかけて夾雑物を除く。

4.1.3 分析操作

1) 海産生物灰20 gを500 ml コニカルビーカーに量かりとり，セリウム担体溶液(1 mg Ce^{3+}/ml) 10 ml，ランタン担体溶液(10 mg La^{3+}/mg) 3 mlを加えよくかきまぜる。

2) 硝酸100 mlを注意して加える(発泡したらオクチルアルコールを2～3滴加える)。泡が消えてから過酸化水素水5 mlを加え煮沸する。30分後再び過酸化水素水5 mlを加えさらに30分間煮沸する。

3) 放冷後，グラスファイバー紙を用いて吸引ろ過し，残分を水で洗浄し，洗液をろ液に合わせる。

4) ろ液を1 l コニカルビーカーに移し水酸化ナトリウム溶液(10 w/v%)を用い，水酸化第二鉄の沈殿が生成しはじめるまで中和する。

5) シュウ酸30 gを加えよくかき混ぜてシュウ酸塩を約pH1に調節し沈殿させる¹⁾，加温熟成したのち放冷する。

6) 上澄み液を傾斜法により捨て，メンブランフィルタ(3 μ，直径47 mm)で吸引ろ過し，水で沈殿を洗浄したのち，ろ紙とともに小型磁器ルツボに入れ，乾燥させる。

7) 以下海水(第1法)3.1.2 7)以下に従って操作する。

4.1.4 測定試料の調製

海水中の放射性セリウム分析法(第1法)，3.1.3に従って調製する。

1) 沈殿が生成しにくいときは，水酸化ナトリウム溶液(5 w/v%)を用いて約pH1.5まで高めると生成する。

4.1.5 測定

海水中の放射性セリウム分析法（第1法），3.1.4に従って測定する。

4.1.6 化学収率の求め方

海水中の放射性セリウム分析法（第1法）3.1.5に従って求める。

4.1.7 計数効率の求め方

海水中の放射性セリウム分析法（第1法）3.1.6に従って求める。

4.1.8 計算

海産生物中の ^{144}Ce の濃度（ pCi/g 灰）を次式により計算する。

$$a = \left[\left(\frac{N_s}{T_s} - \frac{N_b}{T_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{T_s^2} + \frac{N_b}{T_b^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{Y} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{e^{-\frac{0.693}{285} t}}$$

ここで

a : 海産生物中の ^{144}Ce 濃度（ pCi/g 灰）

N_s : 試料の全計数值

T_s : 試料の測定時間（分）

N_b : バックグラウンド計数值

T_b : バックグラウンドの測定時間（分）

E : 計数効率（%）

Y : 化学収率（%）

W : 試料量（g灰）

t : 試料採取から測定までの時間（日）

4.2 第2法（硝酸分解－イオン交換法）

本法は海産生物灰にCe担体を加え ^{144}Ce を硝酸浸出し，陽イオン交換樹脂法，溶媒抽出法で精製し，最後にシュウ酸セリウムとして沈殿させたのち，マウントし ^{144}Ce と放射平衡にある娘核種の ^{144}Pr の β 線を吸収板を用いて選別し，計測定量する方法である。

本法によれば海産生物灰20gを用いた場合約 ^{144}Ce 0.05 pCi/g が定量できる。

4.2.1 試薬，装置および器具

担体溶液 セリウム担体溶液（1 mg Ce^{3+}/ml ）

酸 硝酸，硝酸（1+1），（7+3）

塩酸（1+1），（1+2）

” （1+3）

	塩 酸 (1 + 6)
	過塩素酸
	シュウ酸
	硫 酸 (1 + 8)
	” (1 + 17)
アルカリ	アンモニア水
	水酸化ナトリウム溶液 (4 0 w / v %) , (3 0 w / v %)
塩 類	臭素酸ナトリウム溶液 (3 0 w / v %)
	有機溶媒, HDEHP-nヘプタン溶液 (2 5 w / v %) またはリン酸トリブチル (T B P)
樹 脂	強酸性陽イオン交換樹脂 (例 Dowex 50w-X8 , 74~149 μ)
そ の 他	エタノール (99.5 v / v %) ジエチルエーテル 過酸化水素水
装 置	ガスフロー型低バックグラウンド計数装置
器 具	分液漏斗 カラム(I) 海水中の放射性セリウム分析法 (第 2 法) と同様 ” (II)

イオン交換樹脂カラム(II)の調製法

海水中の放射性セリウム分析法第3章3.2.1カラム(I)と同じ樹脂 (Dowex 50W-X8) 及び同じ操作で処理した樹脂を径 3 cm , 高さ 15 cm になる様につめる。

このカラムに水 1 0 0 ml , 塩酸 (1 + 3) 5 0 0 ml , 水 1 0 0 ml , 硫酸 (1 + 8) 5 0 0 ml , 水 1 0 0 ml を用い順次洗浄して調製する。

4.2.2 分析操作

- 1) 海産生物灰 2 0 g を 5 0 0 ml コニカルビーカーに量かり , セリウム担体溶液 (1 mg Ce^{3+} / ml) 1 0 ml を加えよくかきまぜる。
- 2) 硝酸 1 0 0 ml を注意して加える。(発泡したらオクチルアルコールを 2~3 滴加える) , 泡が消えてから過酸化水素水 5 ml を加え煮沸する。3 0 分後再び過酸化水素水 5 ml を加えさらに 3 0 分煮沸する。
- 3) 放冷後 , グラスファイバろ紙を用いて吸引ろ過し , 水で洗浄し , 残分は捨てる。
- 4) ろ液と洗液を合わせ 1 l ビーカーに取り , 水で 1 l に希釈する。
- 5) 陽イオン交換樹脂カラム(II)に毎分 2 ml の割合で流す。流出液は捨てる。

- 6) 1 l ビーカを水で洗浄し, 洗液をカラムに流す。
- 7) カラム(II)に塩酸(1+6) 500 ml を流す, 流出液は捨てる。
- 8) 塩酸(1+2) 500 ml を通し, 溶出液を1 l ビーカに受ける。
- 9) 以下海水中の放射性セリウム分析法(第2法) 3.2.2 8) 以下に従って操作する。

4.2.3 測定試料の調製法

- 1) 3.1.3 測定試料の調製法に従って操作し, 測定試料を調製する。

4.2.4 測定

- 1) 3.1.4 測定に従って試料の放射能を測定する。

4.2.5 化学収率の求め方

- 1) 3.1.5 化学収率の求め方に従って化学収率を求める。

4.2.6 計数効率の求め方

- 1) 3.1.6 計数効率の求め方に従って計数効率を求める。

4.2.7 計算

- 1) 4.1.8 計算に従って ^{144}Ce の濃度を計算する。

第5章 海底堆積物中の放射性セリウムの分析法

5.1 第1法(硝酸浸出-溶媒抽出法)

本法は海底堆積物にランタン，セリウム担体を加え ^{144}Ce を硝酸で浸出したのち，シュウ酸塩の沈殿を生成させ大部分の他元素から分離し，沈殿を硝酸に溶解し硝酸溶液とし溶媒抽出-逆抽出を行った後，シュウ酸セリウムとして沈殿させ，マウントし， ^{144}Ce と放射平衡にある娘核種の ^{144}Pr の β 線を吸収板を用いて選別し，計測定量する方法である。本法によれば，乾燥細土50gを用いた場合約 ^{144}Ce 0.02 pCi/g が定量できる。

5.1.1 試薬，装置および器具

担体溶液	セリウム担体溶液(1 mg Ce^{3+} /ml) ランタン担体溶液(10 mg La^{3+} /ml)
酸	硝酸 硝酸 (7 + 3) 硝酸 (1 + 140) 塩酸 過塩素酸 シュウ酸
アルカリ	水酸化ナトリウム溶液(10 w/v% , 5 w/v%) アンモニア水(約28% NH_3)
塩類溶液	臭素酸ナトリウム溶液(30 w/v%) 有機溶媒, HDEHP-nヘプタン溶液(25 w/v%)またはリン酸トリブチル(TBP)
その他	過酸化水素水 オクチルアルコール
装置	ガスフロー型低バックグラウンド計数装置 電気炉
器具	分液漏斗

5.1.2 分析操作

- 1) 乾燥細土50gを1lコニカルビーカーにとり，セリウム担体溶液(1 mg Ce^{3+} /ml) 10 ml ，ランタン担体溶液(10 mg La^{3+} /ml) 3 ml を加えてよくかき混ぜる。
- 2) 硝酸300 ml を泡立ちに注意して少しずつ加え，¹⁾さらに過酸化水素水10 ml を注意して加え，砂浴上で30分間煮沸する。放冷後，過酸化水素水10 ml を加え，さらに30分間

煮沸する。

- 3) ブフナ漏斗にグラスファイバろ紙をつけ、煮沸した試料を吸引ろ過し、残分を温水 50 ml ずつで 3 回洗浄する。
- 4) ろ液と洗液を 2 l ビーカーに移し、放冷後かき混ぜながら水酸化ナトリウム溶液 (10 w / v %) を加え水酸化第二鉄が沈殿しはじめたら止める。
- 5) シュウ酸 30 g を加えよくかき混ぜてとかす。水酸化ナトリウム溶液 (5 w / v %) で約 pH 1 に調製しシュウ酸塩を沈殿させる²⁾。
- 6) 加温熟成したのち放冷する。メンブランフィルタ (径 3 μ , 47 mm φ) で吸引ろ過し³⁾、沈殿を水で洗浄したのちろ紙とともに磁器ルツボに入れ乾燥する。
- 7) 以下、海水中の放射性セリウム分析法 (第 1 法) 3.1.2 7) 以下に従って操作する。

5.1.3 測定試料の調製

- 1) 海水中の放射性セリウム分析法 (第 1 法) , 3.1.3 に従って調製する。

5.1.4 測定

- 1) 海水中の放射性セリウム分析法 (第 1 法) , 3.1.4 に従って測定する。

5.1.5 化学収率の求め方

- 1) 海水中の放射性セリウム分析法 (第 1 法) , 3.1.5 に従って求める。

5.1.6 計数効率の求め方

- 1) 海水中の放射性セリウム分析法 (第 1 法) , 3.1.6 に従って求める。

5.1.7 計算

海底堆積物中の¹⁴⁴Ce の濃度 (pCi / g) を次式により計算する。

$$a = \left[\left(\frac{N_s}{T_s} - \frac{N_b}{T_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{T_s^2} + \frac{N_b}{T_b^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{Y} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{e^{-\frac{0.693}{285} t}}$$

ここで

a : 海底堆積物中の¹⁴⁴Ce 濃度 (pCi / g)

N_s : 試料の全計数值

T_s : 試料の測定時間 (分)

N_b : バックグラウンドの計数值

-
- 1) 泡が吹き出す場合はオクチルアルコールを数滴加える。
 - 2) 沈殿が生成しにくいときは pH を 1.5 位まで上げるとよい。
 - 3) 沈殿量が多いときは、数回に分割してろ過する。

- Tb :バックグラウンドの測定時間(分)
 E :計数効率(%)
 Y :化学収率(%)
 W :試料量(g)
 t :試料採取から測定までの時間(日)

5.2 第2法(硝酸浸出-イオン交換法)

本法は海底堆積物にCe担体を加え ^{144}Ce を硝酸で煮沸浸出したのち、陽イオン交換樹脂法で大部分の他元素を分離したのち、溶媒抽出法で更に精製し、最後にシュウ酸塩として沈殿させマウントする。 ^{144}Ce と放射平衡にある娘核種の ^{144}Pr の β 線を吸収板を用いて選別して計測し、 ^{144}Ce を定量する方法である。この方法は乾燥細土50gを用いた場合約 ^{144}Ce 0.02 pCi/gが定量できる。

5.2.1 試薬および装置、器具

担体溶液	セリウム担体溶液(1mg Ce^{3+} /ml)
酸	硝酸 硝酸(1+1), (7+3) 塩酸 塩酸(1+1) 塩酸(1+2) 塩酸(1+3) 塩酸(1+6) 硫酸(1+8) 硫酸(1+17) シュウ酸
アルカリ	アンモニア水 水酸化ナトリウム溶液(40w/v%), (30w/v%)
塩類	臭素酸ナトリウム溶液(30w/v%) 有機溶媒 HDEHP-nヘプタン溶液(25w/v%)またはリン酸トリブチル(TBP)
その他	エタノール(99.5v/v%) ジエチルエーテル 過酸化水素水
装置	ガスフロー型低バックグラウンド計数装置
器具	分液漏斗

イオン交換樹脂カラム(II)

5.2.2 分析操作

- 1) 乾燥細土 50 g を 500 ml ビーカーにとり、セリウム担体溶液 (1 mg Ce^{3+}/ml) 10 ml を加え、よくかき混ぜる。
- 2) 硝酸 250 ml と過酸化水素水 10 ml を泡立ちに注意して少しずつ加え⁴⁾、砂浴上で 30 分間煮沸する。放冷後、過酸化水素水 10 ml を加え、さらに 30 分間煮沸する。
- 3) ブフナ漏斗にグラスファイバー紙をつけ、煮沸した試料を吸引ろ過し、残分を温水 50 ml ずつで 3 回洗浄する。
- 4) ろ液と洗液を 3 l ビーカーに移し、水で約 2.3 l に希釈する。
- 5) 陽イオン交換樹脂カラム(II)に毎分 2 ml の速さで流し、流出液は捨てる。
- 6) ビーカーを約 50 ml の水で洗浄し、カラム(II)に通す。
- 7) カラム(II)に塩酸 (1 + 6) 500 ml を通す。流出液は捨てる。
- 8) 塩酸 (1 + 2) 500 ml を通し溶出液を 1 l ビーカーに受ける。
- 9) 海水中の放射性セリウム分析法 (第 2 法) 3.2.2 8) 以下に従って操作する。

備 考

貝ガラ等を多く含む試料の場合には次の如く処理する。

- 4) ろ液と洗液を 1 l ビーカーに移し、アンモニア水を加え pH 8 ~ 9 に調節する。ガスバーナで加熱沸とうさせた後、放冷しガラスフィルター (11G-4) でろ過し、ろ液は捨てる。沈殿を塩酸 (1 + 1) 50 ml に溶解し、溶液はもとの 1 l ビーカー中に吸引ろ過する。フィルターは水で 3 回洗浄し、洗液も同じビーカー中に吸引ろ過する。溶液を水で希釈し全量を約 200 ml とする。
- 5) 以下 5.2.2 5) 以下に従って操作する。

5.2.3 測定試料の調製法

- 1) 3.1.3 測定試料の調製法に従って操作し、測定試料を調製する。

5.2.4 測 定

- 1) 3.1.4 測定に従って試料の放射能を測定する。

5.2.5 化学収率の求め方

- 1) 3.1.5 化学収率の求め方に従って化学収率を求める。

5.2.6 計数効率の求め方

- 1) 3.1.6 計数効率の求め方に従って計数効率を求める。

4) 泡が吹き出す場合はオクチルアルコールを数滴加える。

5.2.7 計 算

- 1) 5.1.7計算に従って ^{144}Ce の濃度を計算する。

付録 1. 分析結果報告書の例 (海水)

計数装置	Aloka LBC-451
吸収板の厚さ	200mg/cm ²
測定試料の形状	Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ・10H ₂ O

試料番号	採取年月日	供試量(l)	分析法	担体回収率(%)	試料の測定月日	測定時間(min)	試料の計数率(cpm) Sample+Back	バックグラウンドの計数率(cpm)	計数効率(%)	¹⁴⁴ Ce放射能濃度(pCi/l)	備考
J51001WOD0 1034L00		全量 (6.0)	第1法 HDEHP	80.9	52.2.19	200	3.79±0.14	1.01±0.05	16.0	0.51±0.03	
J511001WOD1 BL-2L00				72.7			1.13±0.08	1.2±0.09	"	0.45±0.35 pCi/試料	

* 放射能濃度は、52年2月1日の値を示した。

文部科学省放射能測定法シリーズ

- | | |
|--------------------------------------|--------------------|
| 1. 全ベータ放射能測定法 | 昭和 51 年 9 月 (2 訂) |
| 2. 放射性ストロンチウム分析法 | 昭和 58 年 12 月 (3 訂) |
| 3. 放射性セシウム分析法 | 昭和 51 年 9 月 (1 訂) |
| 4. 放射性ヨウ素分析法 | 平成 8 年 3 月 (2 訂) |
| 5. 放射性コバルト分析法 | 平成 2 年 2 月 (1 訂) |
| 6. NaI(Tl) シンチレーションスペクトロメータ機器分析法 | 昭和 49 年 1 月 |
| 7. ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー | 平成 4 年 8 月 (3 訂) |
| 8. 放射性ジルコニウム分析法 | 昭和 51 年 9 月 |
| 9. トリチウム分析法 | 平成 8 年 3 月 (1 訂) |
| 10. 放射性ルテニウム分析法 | 平成 8 年 3 月 (1 訂) |
| 11. 放射性セリウム分析法 | 昭和 52 年 10 月 |
| 12. プルトニウム分析法 | 平成 2 年 11 月 (1 訂) |
| 13. ゲルマニウム半導体検出器等を用いる機器分析のための試料の前処理法 | 昭和 57 年 7 月 |
| 14. ウラン分析法 | 平成 8 年 3 月 (1 訂) |
| 15. 緊急時における放射性ヨウ素測定法 | 昭和 52 年 10 月 |
| 16. 環境試料採取法 | 昭和 58 年 12 月 |
| 17. 連続モニタによる環境 γ 線測定法 | 平成 8 年 3 月 (1 訂) |
| 18. 熱ルミネセンス線量計を用いた環境 γ 線量測定法 | 平成 2 年 2 月 (1 訂) |
| 19. ラジウム分析法 | 平成 2 年 2 月 |
| 20. 空間 γ 線スペクトル測定法 | 平成 2 年 2 月 |
| 21. アメリシウム分析法 | 平成 2 年 11 月 |
| 22. プルトニウム・アメリシウム逐次分析法 | 平成 2 年 11 月 |
| 23. 液体シンチレーションカウンタによる放射性核種分析法 | 平成 8 年 3 月 (1 訂) |
| 24. 緊急時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための試料前処理法 | 平成 4 年 8 月 |
| 25. 放射性炭素分析法 | 平成 5 年 9 月 |

放射性セリウム分析法

昭和52年10月1日 第1刷 発行
平成7年3月31日 第5刷 発行

発行所

財団法人 日本分析センター

〒263-0002 千葉県千葉市稲毛区山王町 295-3
電 話 (043) 423-5325 (代表)
(043) 424-8663 (直通)
F A X (043) 423-4071