

# 環境試料中プルトニウム迅速分析法

平成 1 4 年

文 部 科 学 省

科学技術・学術政策局

原子力安全課防災環境対策室

# 目次

序論 .....	1
第1章 大気浮遊じん .....	3
1.1 試薬、器具及び装置 .....	3
1.1.1 試薬 .....	3
1.1.2 器具 .....	4
1.1.3 装置 .....	4
1.2 分析操作 .....	4
1.2.1 試料の前処理 .....	4
1.2.2 プルトニウムの分離 (I) .....	6
1.2.3 プルトニウムの分離 (II) .....	6
1.2.4 プルトニウムの定量 .....	7
第2章 土壌 .....	8
2.1 試薬、器具及び装置 .....	8
2.1.1 試薬 .....	8
2.1.2 器具 .....	9
2.1.3 装置 .....	9
2.2 分析操作 .....	9
2.2.1 試料の前処理 .....	9
2.2.2 プルトニウムの分離 .....	11
2.2.3 プルトニウムの定量 .....	11
第3章 降下物 .....	12
3.1 試薬、器具及び装置 .....	12
3.1.1 試薬 .....	12
3.1.2 器具 .....	13
3.1.3 装置 .....	13
3.2 分析操作 .....	13
3.2.1 試料の前処理 .....	13
3.2.2 プルトニウムの分離 (I) .....	15

3.2.3 プルトニウムの分離 (Ⅱ).....	15
3.2.4 プルトニウムの定量.....	15
第4章 飲料水.....	16
4.1 試薬、器具及び装置.....	16
4.1.1 試薬.....	16
4.1.2 器具.....	17
4.1.3 装置.....	17
4.2 分析操作.....	17
4.2.1 試料の前処理.....	17
4.2.2 プルトニウムの分離.....	19
4.2.3 プルトニウムの定量.....	19
第5章 牛乳.....	20
5.1 試薬、器具及び装置.....	20
5.1.1 試薬.....	20
5.1.2 器具.....	21
5.1.3 装置.....	21
5.2 分析操作.....	21
5.2.1 試料の前処理.....	21
5.2.2 プルトニウムの分離.....	22
5.2.3 プルトニウムの定量.....	22
第6章 葉菜.....	23
6.1 試薬、器具及び装置.....	23
6.1.1 試薬.....	23
6.1.2 器具.....	24
6.1.3 装置.....	24
6.2 分析操作.....	25
6.2.1 試料の前処理.....	25
6.2.2 プルトニウムの分離 (Ⅰ).....	26
6.2.3 プルトニウムの分離 (Ⅱ).....	26
6.2.4 プルトニウムの定量.....	26

第7章 ICP 質量分析法	27
7.1 測定装置	28
7.2 測定機器に関する注意	28
7.3 測定操作	29
7.3.1 装置の起動	29
7.3.2 測定条件の最適化	29
7.3.3 試料の測定	29
7.4 放射能濃度の計算	30
第8章 $\alpha$ 線スペクトロメトリー	31
8.1 測定線源の調製	31
8.1.1 試薬、器具及び装置	31
8.1.2 操作	32
8.2 測定	33
8.2.1 測定装置	33
8.2.2 測定機器に関する注意	33
8.2.3 測定操作	34
8.3 放射能濃度の計算	35
第9章 試薬の調製	36
9.1 試薬の調製方法	36
9.1.1 放射能標準溶液	36
9.1.2 担体溶液	36
9.1.3 酸類	36
9.1.4 塩基類	37
9.1.5 塩類	37
9.1.6 有機試薬	38
9.1.7 指示薬	38
9.1.8 その他の試薬	38
9.1.9 混合溶液	38

9.2 陰イオン交換樹脂カラムの調製方法.....	38
9.2.1 樹脂のコンデショニング.....	38
9.2.2 ミニカラムの調製.....	39
(解説)	
〔解説1〕 マイクロウェーブ分解装置を用いた加熱土壌試料からの プルトリウム <sup>238</sup> の溶出.....	40
〔解説2〕 プルトリウムの分離・精製.....	45
〔解説3〕 ICP-MSへの試料導入方法.....	56
〔解説4〕 ICP-MSを用いたプルトリウムの測定における分子イオンの影響 .....	58
〔解説5〕 脱溶媒ユニットによる分子イオン( <sup>238</sup> U <sup>+</sup> ) 生成の抑制 .....	60
〔解説6〕 フローインジェクションシステムのプルトリウム分析への適用 .....	63
〔解説7〕 分析試料に含まれるPu-242の分析結果への影響 .....	73
〔解説8〕 プルトリウム同位体比について.....	75
〔解説9〕 本分析法の環境試料への適用結果.....	78
〔解説10〕 クロスチェック結果.....	82
(付録)	
〔付録1〕 プルトリウム同位体の核データと比放射能 .....	84
〔付録2〕 プルトリウム迅速分析法の流れ図.....	85
〔付録3〕 内標準法によるICP-MS測定（回収率の測定） .....	89
〔付録4〕 プルトリウムの使用にあたって.....	91
〔付録5〕 参考文献.....	92

# 序論

核燃料再処理施設の事故時においては、環境中に飛散する放射性核種の種類が原子力発電所の場合と異なることが多いため、原子力発電所の防護対策をそのまま適用することはできない。特に、プルトニウム等の $\alpha$ 線放出核種に着目した迅速な環境モニタリング手法の確立が必要となる。

従来の環境試料中のプルトニウム分析法は、プルトニウムを分離・精製後、シリコン半導体検出器を用いてその $\alpha$ 線を測定する方法であるが、試料の前処理、分解・抽出、分離・精製及び $\alpha$ 線測定の各工程に長時間を要することから、この方法をそのまま「緊急時の分析法」として適用することはできない。

一方、誘導結合プラズマ質量分析法（Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, 以下「ICP-MS」と記す）は、1980年にHoukらによって発表されて以来、検出感度に優れた多元素同時分析法として急速に普及している。

そこで、安定元素のみならず長半減期のプルトニウム同位体等に対しても優れた検出感度を持ち、かつ、迅速測定が可能なICP-MSを用い、加えて前処理から分離精製に至る各工程も併せて迅速化のための検討を行い、これまでは1週間程度を要したプルトニウムの分析を、24時間程度で結果を得ることができる緊急時に対応したプルトニウム分析法を作成した。

本マニュアルでは、分析対象試料として防災指針<sup>\*1</sup>及び緊急時モニタリング指針<sup>\*2</sup>の第二段階のモニタリングの対象となる大気浮遊じん、土壌、降下物、飲料水、牛乳及び葉菜を選定した。

なお、分析方法は、再処理施設における火災事故等で放出されたプルトニウムが高温で焼結し、硝酸のみでは定量的に溶出できない化学形で存在していることを想定した分析法とした。

本法で行った場合の分析供試量、分析目標値等を表1に示す。

---

<sup>\*1</sup> 「原子力施設等の防災対策について」（平成14年4月一部改訂），原子力安全委員会

<sup>\*2</sup> 「緊急時環境放射線モニタリング指針」（平成13年3月一部改訂），原子力安全委員会

表1 本法における分析目標値

試料	分析供試量	ICP-MS <sup>1)</sup>		$\alpha$ 線スペクトロメトリ <sup>2)</sup>		参考 (指標等)	単位
		$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{238}\text{Pu}$	$^{239+240}\text{Pu}$		
大気浮遊じん	1m <sup>3</sup> (10 <sup>4</sup> m <sup>3</sup> )	5	20	10 (10 <sup>-4</sup> )	10 (10 <sup>-4</sup> )	50 <sup>3)</sup>	mBq/m <sup>3</sup>
土壌	10g乾土 (50g乾土)	0.5	2	2 (0.04)	2 (0.04)	——	Bq/kg乾土
降下物	0.05m <sup>2</sup> , 1日 (0.5m <sup>2</sup> , 1月)	100	400	200 (4)	200 (4)	——	mBq/m <sup>2</sup> /日 (mBq/m <sup>2</sup> /月)
飲料水	2 L (100 L)	2	10	6 (0.02)	6 (0.02)	1000 <sup>4)</sup>	mBq/L
牛乳	0.1L (1 L)	50	200	100 (2)	100 (2)	1000 <sup>4)</sup>	mBq/L
葉菜	0.1kg生 (0.5kg生)	50	200	100 (2~4)	100 (2~4)	10000 <sup>4)</sup>	mBq/kg生

<sup>1)</sup> : 四重極ICP-MSと超音波ネブライザーを併用した場合

〔回収率を70%, 1分間 3回繰り返し測定した時のバックグラウンド計数値の変動(標準偏差)の3倍を分析目標値とした〕

<sup>2)</sup> : プルトニウム分離・精製後の試料の1/3(残りの2/3はICP-MS用)を用いた場合(回収率を23%(70%×1/3), 測定時間を4時間, 計数効率20%, バックグラウンド計数率を1カウント/4時間とした時の正味計数率に伴う誤差の3倍を分析目標値とした)

<sup>3)</sup> : 再処理施設における火災事故時に放出されるプルトニウム( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ )を1時間吸入した場合、実効線量 0.05 mSv を与える空気中の $^{239+240}\text{Pu}$ の濃度

<sup>4)</sup> : 飲食物摂取制限に関する指標

( ) : 平常時分析法の値〔文部科学省放射能測定法シリーズ「プルトニウム分析法」(平成2年改訂)から引用〕

# 第 1 章 大気浮遊じん

固定ろ紙または連続移動ろ紙で集じんした大気中の浮遊じんを対象とする。

試料にPu-242標準溶液を一定量加えた後、マイクロウェーブ分解装置を用いて硝酸－フッ化水素酸の混合溶液で 50 分間プルトニウムを浸出する。浸出液中のプルトニウムをPu<sup>4+</sup>に調整した後、硝酸系陰イオン交換法によりプルトニウムを分離・精製する。精製した試料を硝酸溶液とし、ICP-MSを用いたPu-242トレーサー法でPu-239とPu-240を定量する。

また、Pu-238を定量する必要がある場合は、ICP-MS測定後の残試料溶液を用いてプルトニウムをステンレス板上に電着してα線計測用線源とし、シリコン半導体検出器を用いたα線スペクトロメトリーによるPu-242トレーサー法で定量する。

試料の前処理、化学分離からICP-MS測定までに要する時間は、約10時間である。

## 1.1 試薬、器具及び装置

### 1.1.1 試薬

#### (1) 標準溶液

Pu-242標準溶液 (0.03 Bq/ml)

#### (2) 酸

硝酸 (3+2)、硝酸 (1+13)

塩酸 (5+1)

酢酸 (4mol/L)

硝酸－フッ化水素酸混合溶液\*<sup>1</sup>

ホウ酸

---

\*<sup>1</sup> 混合比は 9.1.9 (1)を参照



(3) 塩類

亜硝酸ナトリウム溶液 (20W/V%)

ヨウ化アンモニウム溶液 (5W/V%) 一塩酸混合溶液 (容積比 3:7)

(4) ろ紙

メンブランフィルタ (孔径0.45  $\mu$ m, 47mm  $\phi$ )

(5) 陰イオン交換樹脂

Dowex1-X8 (100 ~200mesh)

陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については、9.2 を参照

1.1.2 器具

イオン交換樹脂カラム (内径 7mm, 高さ60mmのカラムに樹脂 2mlを充填する)

ホットプレート

分離型ろ過器 (内径 45mm)

1.1.3 装置

マイクロウェーブ分解装置<sup>\*2</sup>

超純水製造装置<sup>\*3</sup>

アスピレータ

1.2 分析操作

1.2.1 試料の前処理

(1) 試料を適当な大きさに裁断し、テフロン製の高压分解容器 (容量100 ml) に入れ、硝酸-フッ化水素酸混合溶液20mlを加え、さらにPu-242標準溶液 (0.03 Bq/ml)1mlを正確に加える。

(2) 専用の蓋をして高压分解ローターに組み込み、マイクロウェーブ分解装置にセットする。

---

<sup>\*2</sup> マイルストーン社製 MLS-1200 MEGA等。

<sup>\*3</sup> ミリポア社製 Milli-Qシリーズ程度の性能を有するもの。

- (3) マイクロウェーブ分解装置の出力と時間を所定の条件<sup>\*4</sup>に設定し、マイクロウェーブ分解を行う。<sup>\*5</sup>
- (4) 分解終了後、分解容器を水浴中で30分間冷却する。<sup>\*5</sup>
- (5) 分解容器の蓋を開け、硝酸(3+2)を用いてろ紙上の付着物を洗い落とす。ろ紙は捨てる。<sup>\*5</sup>
- (6) 再び専用の蓋をして高圧分解ローターに組み込みマイクロウェーブ分解装置にセットする。<sup>\*5</sup>
- (7) マイクロウェーブ分解装置の出力と時間を所定の条件<sup>\*6</sup>に設定し、マイクロウェーブ分解を行う。
- (8) 分解終了後、分解容器を水浴中で30分間冷却する。
- (9) 分解容器の蓋を開け、硝酸(3+2)を用いて内容物を別に用意した 200mlテフロンビーカーに移す。
- (10) 亜硝酸ナトリウム溶液(20W/V%) 5mlを加え、かくはん後、ホットプレート上で約30分間加熱する。<sup>\*7</sup>
- (11) 液量が30ml以下の時は、硝酸(3+2)を加え30~40mlとした後、再度、亜硝酸ナトリウム溶液(20W/V%) 5mlを加え、かくはん後、ホットプレート上で約30分間加熱する。
- (12) (11)の操作を繰り返す。

---

<sup>\*4</sup> ろ紙のサポート材(ポリプロピレン等が用いられている。)が溶けない温度で行う。温度が上がりすぎるとサポート材が溶けて固まり、塵埃等が中に取り込まれ溶出し難くなる。

マイルストーン社製 MLS-1200 MEGAを用いる時の一例

200W 10 分、250W 20 分

<sup>\*5</sup> サポート材を含まないろ紙の場合は、(3)～(6)の操作は省く。

<sup>\*6</sup> マイルストーン社製 MLS-1200 MEGAを用いる時の一例

350W 10 分、400W 20 分

<sup>\*7</sup>  $\text{Pu}^{4+}$ に調整する操作である。ホットプレートの設定温度は 200~250℃とする。

時計皿を被せないで加熱し、溶液中のフッ化水素酸をできるだけ追い出す。

- (13) 硝酸(3+2)を加え液量を30~40mlとした後、ホウ酸 0.3gを加え、加熱溶解後、室温まで放冷する。<sup>\*8</sup>
- (14) 分離型ろ過器とメンブランフィルタを用いて吸引ろ過し、不溶物は硝酸(3+2)で洗浄する。ろ液及び洗液は 200mlビーカーに受け、プルトニウム分析用試料溶液とする。

#### 1.2.2 プルトニウムの分離 (I)

- (1) 1.2.1(14) で得たプルトニウム分析用試料溶液を、硝酸系陰イオン交換樹脂カラム(Dowex1-X8 100~200mesh、樹脂量 2mlのミニカラム)に流し、硝酸(3+2) 30mlで洗浄する。<sup>\*9, 10</sup>
- (2) 塩酸(5+1) 30mlでカラムを洗浄する。<sup>\*11</sup>
- (3) ヨウ化アンモニウム溶液(5W/V%) - 塩酸混合溶液30mlを流し、樹脂中に吸着したプルトニウムを溶離する。溶離液は 100mlビーカーに受ける。
- (4) 溶離液に硝酸 5mlを加えた後、ホットプレート上で蒸発乾固する。<sup>\*12</sup>
- (5) 乾固物に硝酸(1+13) 5mlを加え、時計皿をして加熱溶解する。
- (6) 放冷後、試料溶液を硝酸(1+13)を用いて25mlメスフラスコに移し、さらに硝酸(1+13)を加えて定容とし、ICP-MS測定試料溶液とする。

#### 1.2.3 プルトニウムの分離 (II)

試料が10  $\mu$ g 以上のウラン含む場合は、硝酸系の陰イオン交換樹脂カラムを通した後、さらに酢酸系の陰イオン交換樹脂カラムに通し、共存するウランを除去する。<sup>\*13</sup>

---

<sup>\*8</sup> 後に行う陰イオン交換カラム操作を妨害する残存フッ素の影響を、ホウ酸を添加することにより抑制する。(詳細は〔解説2〕を参照)

<sup>\*9</sup> 流速は 1ml/min程度である。

<sup>\*10</sup> この操作で、主にウランを取り除く。(詳細は〔解説2〕を参照)

<sup>\*11</sup> この操作で、主にトリウムを取り除く。(詳細は〔解説2〕を参照)

<sup>\*12</sup> 最初は発泡するので、低めの温度に設定し、発泡が終ってから温度を上げる。

<sup>\*13</sup> ウランがICP-MS測定試料溶液中に0.1ng/ml以上共存すると、生成する分子イオン(<sup>238</sup>UH<sup>+</sup>)がPu-239の定量結果に影響を及ぼす。(詳細は〔解説4〕を参照)

- (1) 1.2.2(4)の乾固物に酢酸(4mol/L)10mlを加え、ホットプレート上で加熱溶解する。
- (2) 放冷後、この試料溶液を酢酸系の陰イオン交換樹脂カラム(Dowex1-X8 100~200 mesh、樹脂量 2mlのミニカラム)に流し、酢酸(4mol/L)20mlで洗浄する。<sup>\*14</sup>
- (3) 通過液及び洗浄液を合わせ、ホットプレート上で蒸発乾固する。
- (4) 以下、1.2.2(5)~(6)の操作に従い、ICP-MS測定試料溶液を調製する。

#### 1.2.4 プルトニウムの定量

- (1) 1.2.2(6)または1.2.3(4)で得たICP-MS測定試料溶液について、第7章に従いICP-MSを用いてPu-239, Pu-240の定量を行う。
- (2) ICP-MSで測定した残溶液を用い、第8章に従って $\alpha$ 線スペクトロメトリーによりPu-238の定量を行う。

---

<sup>\*14</sup> ウランを除去する操作である。ウランは樹脂に残る。(詳細は〔解説2〕を参照)

## 第2章 土壌

土壌（陸土）を対象とするが、海底土等にも適用できる。

試料をマイクロウェーブ高温灰化炉等を使用して 1.5時間加熱する。試料にPu-242標準溶液を一定量加えた後、マイクロウェーブ分解装置を用いて硝酸－フッ化水素酸の混合溶液によるプルトニウムの浸出を、30分間2回繰り返す。浸出液中のプルトニウムを  $\text{Pu}^{4+}$  に調整した後、硝酸系次いで酢酸系の陰イオン交換法によりプルトニウムを分離・精製する。精製した試料を硝酸溶液とし、ICP-MSを用いるPu-242トレーサー法でPu-239とPu-240を定量する。

また、Pu-238を定量する必要がある場合は、ICP-MS測定後の残試料溶液を用いてプルトニウムをステンレス板上に電着して $\alpha$ 線計測用線源とし、シリコン半導体検出器を用いた $\alpha$ 線スペクトロメトリーによるPu-242トレーサー法で定量する。

試料の前処理、化学分離からICP-MS測定までに要する時間は、約14時間である。

### 2.1 試薬、器具及び装置

#### 2.1.1 試薬

##### (1) 標準溶液

Pu-242標準溶液 (0.03 Bq/ml)

##### (2) 酸

硝酸 (3+2)、硝酸 (1+13)

塩酸 (5+1)

酢酸 (4mol/L)

硝酸－フッ化水素酸混合溶液<sup>\*1</sup>

ホウ酸

---

<sup>\*1</sup> 混合比は 9.1.9 (1)を参照

(3) 塩類

亜硝酸ナトリウム溶液 (20W/V%)

ヨウ化アンモニウム溶液 (5W/V%) ー塩酸混合溶液 (容積比 3:7)

(4) ろ紙

メンブランフィルタ (孔径0.45  $\mu$ m, 47mm  $\phi$ )

(5) 陰イオン交換樹脂

Dowex1-X8 (100 ~200mesh)

陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については、9.2 を参照

2.1.2 器具

イオン交換樹脂カラム (内径 7mm, 高さ60mmのカラムに樹脂 2mlを充填する)

ホットプレート

分離型ろ過器 (内径 45mm)

2.1.3 装置

マイクロウェーブ高温灰化装置\*<sup>2</sup>又は電気炉

マイクロウェーブ分解装置\*<sup>3</sup>

超純水製造装置\*<sup>4</sup>

アスピレータ

2.2 分析操作

2.2.1 試料の前処理

- (1) 試料 10g乾土を磁製皿に入れ、マイクロウェーブ高温灰化装置を用いて、500℃  
で 100分間加熱する。\*<sup>5</sup>

---

\*<sup>2</sup> マイルストーン社製 MLS-1200 PYRO等。

\*<sup>3</sup> マイルストーン社製 MLS-1200 MEGA等。

\*<sup>4</sup> ミリポア社製 Milli-Qシリーズ程度の性能を有するもの。

\*<sup>5</sup> マイクロウェーブ高温灰化装置の代わりに電気炉を用いてもよい。

電気炉を用いる場合の加熱温度と時間は 500℃, 3 時間程度である。

- (2) 冷却後、試料を磁製皿からテフロン製の大容量分解容器（容量 260ml）に移し、硝酸－フッ化水素酸混合溶液60mlを加え、さらにPu-242標準溶液(0.03Bq/ml)1mlを正確に加える。
- (3) 専用の蓋をして分解ローターに組み込みマイクロウェーブ分解装置にセットする。
- (4) マイクロウェーブ分解装置の出力と時間を所定の条件<sup>\*6</sup>に設定し、マイクロウェーブ分解を行う。
- (5) 分解終了後、分解容器を水浴中で30分間冷却する。
- (6) 分解容器の蓋を開け、デカンテーションにより上澄み液を別に用意した 300mlテフロンビーカーに移し、ホットプレート上で蒸発濃縮する。
- (7) 分解容器に硝酸－フッ化水素酸混合溶液を60ml加え、(3)～(5)の操作を繰り返す。
- (8) 分解容器の蓋を開け、硝酸(3+2)を用いて内容物を(6)の 300mlテフロンビーカーに移す。
- (9) 亜硝酸ナトリウム溶液(20W/V%) 5mlを加え、かくはん後、ホットプレート上で約30分間加熱する。<sup>\*7</sup>
- (10) 液量が30ml以下の時は、硝酸(3+2)を加え30～40mlとする。再度、亜硝酸ナトリウム溶液(20W/V%) 5mlを加え、かくはん後、ホットプレート上で約30分間加熱する。
- (11) (10)の操作を 2回繰り返す。
- (12) 硝酸(3+2)を加え液量を30～40mlとした後、ホウ酸 0.3g を加え、加熱・溶解後、室温まで放冷する。<sup>\*8</sup>
- (13) 分離型ろ過器とメンブランフィルタを用いて吸引ろ過し、不溶物は硝酸(3+2)で洗浄する。ろ液及び洗液は 200mlビーカーに受けプルトニウム分析用試料溶液とする。

---

<sup>\*6</sup> マイルストーン社製 MLS-1200 MEGAを用いる時の一例

350W 5 分、400W 25 分

<sup>\*7</sup> Pu<sup>4+</sup>に調整する操作である。ホットプレートの設定温度は 200～250 ℃とする。

時計皿を被せないで加熱し、溶液中のフッ化水素酸をできるだけ追い出す。

<sup>\*8</sup> 後に行う陰イオン交換カラム操作を妨害する残存フッ素の影響を、ホウ酸を添加することにより抑制する。（詳細は〔解説2〕を参照）

### 2.2.2 プルトウニウムの分離

- (1) 2.2.1(13) で得たプルトニウム分析用試料溶液を、硝酸系陰イオン交換樹脂カラム(Dowex1-X8 100~200mesh、樹脂量 2mlのミニカラム)に流し、硝酸(3+2) 30mlで洗浄する。<sup>\*9, 10</sup>
- (2) 塩酸(5+1) 30mlでカラムを洗浄する。<sup>\*11</sup>
- (3) ヨウ化アンモニウム溶液(5W/V%) -塩酸混合溶液30mlを流し、樹脂中に吸着したプルトニウムを溶離する。溶離液は100 mlビーカーに受ける。
- (4) 溶離液に硝酸 5mlを加えた後、ホットプレート上で蒸発乾固する。<sup>\*12</sup>
- (5) 乾固物に酢酸(4mol/L)10mlを加え、ホットプレート上で加熱溶解する。
- (6) 放冷後、この試料溶液を酢酸系の陰イオン交換樹脂カラム(Dowex1-X8 100~200 mesh、樹脂量 2mlのミニカラム)に流し、酢酸(4mol/L)20mlで洗浄する。<sup>\*13</sup>
- (7) 通過液及び洗浄液を合わせ、ホットプレート上で蒸発乾固する。
- (8) 乾固物に硝酸(1+13) 5mlを加え、時計皿を被せて加熱溶解する。
- (9) 放冷後、試料溶液を硝酸(1+13)を用いて25mlメスフラスコに移し、さらに硝酸(1+13)を加えて定容とし、ICP-MS測定試料溶液とする。

### 2.2.3 プルトニウムの定量

- (1) 2.2.2 (9) で得たICP-MS測定試料溶液について、第7章に従いICP-MSを用いてPu-239, Pu-240 の定量を行う。
- (2) ICP-MSで測定した残溶液を用い、第8章に従ってα線スペクトロメトリーによりPu-238の定量を行う。

---

<sup>\*9</sup> 流速は 1ml/min程度である。

<sup>\*10</sup> この操作で、主にウランを取り除く。(詳細は〔解説2〕を参照)

<sup>\*11</sup> この操作で、主にトリウムを取り除く。(詳細は〔解説2〕を参照)

<sup>\*12</sup> 最初は発泡するので、低めの温度に設定し、発泡が終ってから温度を上げる。

<sup>\*13</sup> ウランを除去する操作である。ウランは樹脂に残る。(詳細は〔解説2〕を参照)



## 第3章 降下物

水盤に捕集された大気浮遊じんと降水を対象とする。

難溶性のプルトニウム及び可溶性プルトニウムを合わせて分析する。

試料にPu-242標準溶液を一定量加えかくはんした後、ろ過する。残渣は、マイクロウェーブ分解装置と硝酸－フッ化水素酸混合溶液を用いてを30分間加熱し、含まれている難溶性のプルトニウムを浸出する。浸出液をろ液に合わせた後、溶液中のプルトニウムを、水酸化鉄（Ⅲ）共沈法により濃縮する。沈殿に硝酸を加え溶解し、プルトニウムを  $\text{Pu}^{4+}$  に調整した後、硝酸系の陰イオン交換法によりプルトニウムを分離・精製する。精製した試料を硝酸溶液とし、ICP-MSを用いたPu-242トレーサー法でPu-239とPu-240を定量する。

また、Pu-238を定量する必要がある場合は、ICP-MS測定後の残試料溶液を用いてプルトニウムをステンレス板上に電着して $\alpha$ 線計測用線源とし、シリコン半導体検出器を用いた $\alpha$ 線スペクトロメトリーによるPu-242トレーサー法で定量する。

試料の前処理、化学分離からICP-MS測定までに要する時間は、約13時間である。

### 3.1 試薬、器具及び装置

#### 3.1.1 試薬

##### (1) 標準及び担体溶液

Pu-242標準溶液 (0.03 Bq/ml)

鉄（Ⅲ）担体溶液 (50mg $\text{Fe}^{3+}$ /ml)

##### (2) 酸

硝酸 (3+2)、硝酸 (1+13)

塩酸 (5+1)

酢酸 (4mol/L)

過酸化水素水 (30%)

硝酸－フッ化水素酸混合溶液<sup>\*1</sup>

---

<sup>\*1</sup> 混合比は 9.1.9 (1)を参照

(3) 塩基

アンモニア水

(4) 塩類

亜硝酸ナトリウム溶液 (20W/V%)

ヨウ化アンモニウム溶液 (5W/V%) - 塩酸混合溶液 (容積比 3:7)

(5) 指示薬

フェノールフタレイン-エチルアルコール溶液 (0.5W/V%)

(6) ろ紙

メンブランフィルタ (孔径0.45  $\mu$ m, 47mm  $\phi$ )

(7) 陰イオン交換樹脂

Dowex1-X8 (100 ~200mesh)

陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については、9.2 を参照

3.1.2 器具

イオン交換樹脂カラム (内径 7mm, 高さ60mmのカラムに樹脂 2mlを充填する)

ホットプレート

ガスコンロ

分離型ろ過器 (内径 45mm)

3.1.3 装置

マイクロウェーブ分解装置<sup>\*2</sup>

超純水製造装置<sup>\*3</sup>

アスピレータ

遠心分離機

3.2 分析操作

3.2.1 試料の前処理

(1) 採取した降下物試料 1L を分取し (全量が 1L に達しない場合は全量を用いる)、

Pu-242標準溶液(0.03Bq/ml)1mlを正確に加え、よくかくはんする。

---

<sup>\*2</sup> マイルストーン社製 MLS-1200 MEGA等。

<sup>\*3</sup> ミリポア社製 Milli-Qシリーズ程度の性能を有するもの。

- (2) メンブランフィルタを用いて吸引ろ過する。
- (3) 残渣をろ紙ごとテフロン製の高圧分解容器（容量 100ml）に入れる。
- (4) 硝酸－フッ化水素酸混合溶液20mlを加え、専用の蓋をして高圧分解ローターに組み込みマイクロウェーブ分解装置にセットする。
- (5) マイクロウェーブ分解装置の出力と時間を所定の条件\*<sup>4</sup>に設定し、マイクロウェーブ分解を行う。
- (6) 分解終了後、分解容器を水浴中で30分間冷却する。
- (7) 分解容器の蓋を開け、浸出液を別に用意した 200mlテフロンビーカーに移し、ホットプレート上で蒸発乾固する。
- (8) 乾固後、硝酸 5mlを加え加熱溶解し、(2) で得たろ液に合わせる。
- (9) ろ液 1 L 当たり、鉄（Ⅲ）担体溶液(50mg Fe<sup>3+</sup>/ml) を 1mlの割合で加え、かくはんする。
- (10) フェノールフタレイン－エチルアルコール溶液(0.5W/V%) 2mlを加え、かくはんしながら試料水が赤色を呈するまでアンモニア水を加える。
- (11) ガスコンロで30分間加熱し、沈殿を熟成する。
- (12) 水浴中で冷却後、デカンテーションにより上澄み液を捨て、沈殿物を50ml遠沈管に移す。
- (13) 300rpmで約10分間遠心分離を行う。上澄み液は捨てる。
- (14) 沈殿に硝酸を加え、加熱溶解後、蒸発乾固する。
- (15) 放冷後、硝酸(3+2) 10mlと過酸化水素水 1mlを加え、ホットプレート上で蒸発乾固する。
- (16) 硝酸(3+2) 30mlと亜硝酸ナトリウム溶液（20W/V%）5mlを加え、かくはん後、ホットプレート上で約30分間加熱する。\*<sup>5</sup>
- (17) 液量が30ml以下の時は、硝酸(3+2) を加え30～40mlとする。再度、亜硝酸ナトリウム溶液（20W/V%）5mlを加え、かくはん後、ホットプレート上で約30分間加熱する。

---

\*<sup>4</sup> マイルストーン社製 MLS-1200 MEGAを用いる時の一例

350W 10 分、400W 20 分

\*<sup>5</sup> Pu<sup>4+</sup>に調整する操作である。ホットプレートの設定温度は 200～250 ℃とする。

(18) (17)の操作を繰り返す。

(19) 分離型ろ過器とメンブランフィルタを用いて吸引ろ過し、不溶物は硝酸(3+2)で洗淨する。ろ液及び洗液は 200ml ビーカに受けプルトニウム分析用試料溶液とする。

### 3.2.2 プルトウニウムの分離 (I)

3.2.1(19) で得たプルトニウム分析用試料溶液について、1.2.2 と同様の操作を行い、ICP-MS測定試料溶液を調製する。

### 3.2.3 プルトニウムの分離 (II)

試料が10  $\mu\text{g}$  以上のウランを含む場合は、3.2.1(19) で得たプルトニウム分析用試料溶液について、1.2.3 と同様の操作を行い、ICP-MS測定試料溶液を調製する。

### 3.2.4 プルトニウムの定量

(1) 3.2.2 または3.2.3 で得たICP-MS測定試料溶液について、第7章に従いICP-MSを用いて Pu-239, Pu-240の定量を行う。

(2) ICP-MSで測定した残溶液を用い、第8章に従って $\alpha$ 線スペクトロメトリーにより Pu-238の定量を行う。

## 第4章 飲料水

飲料水は、陸水（井戸水、水道水等）を対象とする。

難溶性のプルトニウム及び可溶性プルトニウムを合わせて分析する。

試料にPu-242標準溶液を一定量加えかくはんした後、ろ過する。残渣は、マイクロウェーブ分解装置と硝酸－フッ化水素酸混合溶液を用いて30分間加熱し、含まれている難溶性のプルトニウムを浸出する。浸出液をろ液に合わせた後、溶液中のプルトニウムを、水酸化鉄（Ⅲ）共沈法により濃縮する。沈殿に硝酸を加え溶解し、プルトニウムを  $\text{Pu}^{4+}$  に調整した後、硝酸系の陰イオン交換法によりプルトニウムを分離・精製する。精製した試料を硝酸溶液とし、ICP-MSを用いたPu-242トレーサー法でPu-239とPu-240を定量する。

また、Pu-238を定量する必要がある場合は、ICP-MS測定後の残試料溶液を用いてプルトニウムをステンレス板上に電着して $\alpha$ 線計測用線源とし、シリコン半導体検出器を用いた $\alpha$ 線スペクトロメトリーによるPu-242トレーサー法で定量する。

試料の前処理、化学分離からICP-MS測定までに要する時間は、約13時間である。

### 4.1 試薬、器具及び装置

#### 4.1.1 試薬

##### (1) 標準及び担体溶液

Pu-242標準溶液（0.03 Bq/ml）

鉄（Ⅲ）担体溶液（50mg $\text{Fe}^{3+}$ /ml）

##### (2) 酸

硝酸（3+2）、硝酸（1+13）

塩酸（5+1）

酢酸（4mol/L）

過酸化水素水（30%）

硝酸－フッ化水素酸混合溶液<sup>\*1</sup>

---

<sup>\*1</sup> 混合比は 9.1.9 (1)を参照

(3) 塩基

アンモニア水

(4) 塩類

亜硝酸ナトリウム溶液 (20W/V%)

ヨウ化アンモニウム溶液 (5W/V%) - 塩酸混合溶液 (容積比 3:7)

(5) 指示薬

フェノールフタレイン-エチルアルコール溶液 (0.5W/V%)

(6) ろ紙

メンブランフィルタ (孔径0.45  $\mu$ m, 47mm  $\phi$ )

(7) 陰イオン交換樹脂

Dowex1-X8 (100 ~200mesh)

陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については、9.2 を参照

#### 4.1.2 器具

イオン交換樹脂カラム (内径 7mm, 高さ60mmのカラムに樹脂 2mlを充填する)

ホットプレート

ガスコンロ

分離型ろ過器 (内径 45mm)

#### 4.1.3 装置

マイクロウェーブ分解装置<sup>\*2</sup>

超純水製造装置<sup>\*3</sup>

アスピレータ

遠心分離機

### 4.2 分析操作

#### 4.2.1 試料の前処理

- (1) 採取した飲料水試料 2L を分取し、Pu-242標準溶液 (0.03Bq/ml) 1mlを正確に加えよくかくはんする。

---

<sup>\*2</sup> マイルストーン社製 MLS-1200 MEGA等。

<sup>\*3</sup> ミリポア社製 Milli-Qシリーズ程度の性能を有するもの。

- (2) メンブランフィルタを用いて吸引ろ過する。
- (3) 残渣をろ紙ごとテフロン製の高圧分解容器（容量 100ml）に入れる。
- (4) 硝酸-フッ化水素酸混合溶液20mlを加え、専用の蓋をして高圧分解ローターに組み込みマイクロウェーブ分解装置にセットする。
- (5) マイクロウェーブ分解装置の出力と時間を所定の条件<sup>\*4</sup>に設定し、マイクロウェーブ分解を行う。
- (6) 分解終了後、分解容器を水浴中で30分間冷却する。
- (7) 分解容器の蓋を開け、浸出液を別に用意した 200mlテフロンビーカーに移し、ホットプレート上で蒸発乾固する。
- (8) 乾固後、硝酸 5mlを加え加熱溶解し、(2) で得たろ液に合わせる。
- (9) ろ液1L当たり、鉄（Ⅲ）担体溶液（50mg Fe<sup>3+</sup>/ml）を 1mlの割合で加え、かくはんした後 1時間放置する。
- (10) フェノールフタレイン-エチルアルコール溶液（0.5W/V%）2mlを加え、かくはんしながら試料水が赤色を呈するまでアンモニア水を加える。
- (11) ガスコンロで30分間加熱し、沈殿を熟成する。
- (12) 水浴中で冷却後、デカンテーションにより上澄み液を捨て、沈殿物を50ml遠沈管に移す。
- (13) 300rpmで約10分間遠心分離を行う。上澄み液は捨てる。
- (14) 沈殿に硝酸を加え、加熱溶解後、蒸発乾固する。
- (15) 放冷後、硝酸（3+2）10mlと過酸化水素水 1mlを加え、ホットプレート上で蒸発乾固する。
- (16) 硝酸（3+2）30mlと亜硝酸ナトリウム溶液（20W/V%）5mlを加え、かくはん後、ホットプレート上で約30分間加熱する。<sup>\*5</sup>
- (17) 液量が30ml以下の時は、硝酸（3+2）を加え30～40mlとする。再度、亜硝酸ナトリウム溶液（20W/V%）5mlを加え、かくはん後、ホットプレート上で約30分間加熱する。

---

<sup>\*4</sup> マイルストーン社製 MLS-1200 MEGAを用いる時の一例

350W 10 分、400W 20 分

<sup>\*5</sup> Pu<sup>4+</sup>に調整する操作である。ホットプレートの設定温度は 200～250 ℃とする。

(18) (17)の操作を繰り返す。

(19) 分離型ろ過器とメンブランフィルタを用いて吸引ろ過し、不溶物は硝酸(3+2)で洗淨する。ろ液及び洗液は 200ml ビーカに受けプルトニウム分析用試料溶液とする。

#### 4.2.2 プルトニウムの分離

4.2.1(19) で得たプルトニウム分析用試料溶液について、1.2.2 と同様の操作を行い、ICP-MS測定試料溶液を調製する。

#### 4.2.3 プルトニウムの定量

(1) 4.2.2 で得たICP-MS測定試料溶液について、第7章に従いICP-MSを用いて Pu-239, Pu-240の定量を行う。

(2) ICP-MSで測定した残溶液を用い、第8章に従って $\alpha$ 線スペクトロメトリーにより Pu-238の定量を行う。



## 第5章 牛乳

牛乳試料は、原乳及び市販乳を対象とする。

牛乳試料では、プルトニウムの移行経路を考慮すると、高温に加熱されたプルトニウム（焼結プルトニウム）の混入する可能性は少ないので、これを考慮した分析法は必要としない。

試料をガスコンロで乾燥・炭化し、マイクロウェーブ高温灰化装置等で加熱灰化する。灰化した試料にPu-242標準溶液を一定量加えた後、マイクロウェーブ分解装置を用いて硝酸に溶解する。

溶液中のプルトニウムを  $\text{Pu}^{4+}$  に調整した後、硝酸系陰イオン交換法によりプルトニウムを分離・精製する。精製した試料を硝酸溶液とし、ICP-MSを用いたPu-242トレーサー法でPu-239とPu-240を定量する。

また、Pu-238を定量する必要がある場合は、ICP-MS測定後の残試料溶液を用いてプルトニウムをステンレス板上に電着して $\alpha$ 線計測用線源とし、シリコン半導体検出器を用いた $\alpha$ 線スペクトロメトリーによるPu-242トレーサー法で定量する。

試料の前処理、化学分離からICP-MS測定までに要する時間は約12時間である。

### 5.1 試薬、器具及び装置

#### 5.1.1 試薬

##### (1) 標準溶液

Pu-242標準溶液 (0.03 Bq/ml)

##### (2) 酸

硝酸、硝酸 (3+2)、硝酸 (1+13)

##### (3) 塩類

亜硝酸ナトリウム溶液 (20W/V%)

ヨウ化アンモニウム溶液(5W/V%) 一塩酸混合混液 (容積比 3:7)

##### (4) ろ紙

メンブランフィルタ (孔径 0.45  $\mu\text{m}$ , 47mm  $\phi$ )

## (5) 陰イオン交換樹脂

Dowex1-X8 (100～200mesh)

陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については、9.2 を参照

### 5.1.2 器具

磁製皿

イオン交換樹脂カラム (内径 7mm, 高さ60mmのカラムに樹脂 2mlを充填する)

ホットプレート

分離型ろ過器 (内径 45mm)

### 5.1.3 装置

マイクロウェーブ高温灰化装置<sup>\*1</sup>又は電気炉

マイクロウェーブ分解装置<sup>\*2</sup>

超純水製造装置<sup>\*3</sup>

アスピレータ

## 5.2 分析操作

### 5.2.1 試料の前処理

- (1) 試料 0.1L を磁製皿に移す。
- (2) ガラス棒でかき混ぜながらガスコンロ上で加熱し、蒸発乾燥－炭化する。<sup>\*4</sup>
- (3) 炭化後、マイクロウェーブ高温灰化装置に入れ、設定温度を 250℃から 600℃まで順次上げて灰化する。<sup>\*5</sup>
- (4) 試料を磁製皿からテフロン製の高压分解容器 (容量 100ml) に移し、硝酸20mlを加え、さらにPu-242標準溶液(0.03Bq/ml)1mlを正確に加える。

---

<sup>\*1</sup> マイルストーン社製 MLS-1200 PYRO等。

<sup>\*2</sup> マイルストーン社製 MLS-1200 MEGA等。

<sup>\*3</sup> ミリポア社製 Milli-Qシリーズ程度の性能を有するもの。

<sup>\*4</sup> 40分程度を要する。

<sup>\*5</sup> 灰化に3時間程度を要する。(250℃: 60分, 500℃: 90分, 600℃: 45分)

マイクロウェーブ高温灰化装置の代わりに電気炉を用いてもよい。

電気炉を用いる場合の加熱温度と時間は 500℃, 4～5時間程度である。

- (5) 専用の蓋をして高圧分解ローターに組み込みマイクロウェーブ分解装置にセットする。
- (6) マイクロウェーブ分解装置の出力と時間を所定の条件<sup>\*6</sup>に設定し、マイクロウェーブ分解を行う。
- (7) 分解終了後、分解容器を水浴中で30分間冷却する。
- (8) 分解容器の蓋を開け、硝酸(3+2)を用いて内容物を別に用意した 200mlテフロンビーカに移す。
- (9) 亜硝酸ナトリウム溶液(20W/V%) 5mlを加え、かくはん後、ホットプレート上で約30分間加熱する。<sup>\*7</sup>
- (10) 液量が30ml以下の時は、硝酸(3+2)を加え30~40mlとする。再度、亜硝酸ナトリウム溶液(20W/V%)5mlを加え、かくはん後、ホットプレート上で約30分間加熱する。
- (11) (10)の操作を繰り返す。
- (12) 分離型ろ過器とメンブランフィルタを用いて吸引ろ過し、不溶物は硝酸(3+2)で洗浄する。ろ液及び洗液は 200mlビーカに受けプルトニウム分析用試料溶液とする。

#### 5.2.2 プルトニウムの分離

5.2.1(12) で得たプルトニウム分析用試料溶液について、1.2.2 と同様の操作を行い、ICP-MS測定試料溶液を調製する。

#### 5.2.3 プルトニウムの定量

- (1) 5.2.2 で得たICP-MS測定試料溶液について、第7章に従いICP-MSを用いてPu-239, Pu-240の定量を行う。
- (2) ICP-MSで測定した残溶液を用い、第8章に従って $\alpha$ 線スペクトロメトリーによりPu-238の定量を行う。

---

<sup>\*6</sup> マイルストーン社製 MLS-1200 MEGAを用いる時の一例

350W 10 分、400W 20 分

<sup>\*7</sup> Pu<sup>4+</sup>に調整する操作である。ホットプレートの設定温度は 200~250 °Cとする。

## 第6章 葉菜

白菜、ほうれん草、レタス等を対象とする。

緊急時の際には、高温加熱されたプルトニウム（焼結プルトニウム）が含まれているものと仮定して分析する。

試料を、105℃で乾燥後、マイクロウェーブ高温灰化装置等を使用して3時間加熱し灰化する。灰化した試料にPu-242標準溶液を一定量加えた後、マイクロウェーブ分解装置を用いて硝酸－フッ化水素酸混合溶液で30分間プルトニウムを浸出する。浸出液中のプルトニウムを  $\text{Pu}^{4+}$  に調整した後、硝酸系陰イオン交換法によりプルトニウムを分離・精製する。精製した試料中のプルトニウムは硝酸溶液とし、ICP-MSを用いたPu-242トレーサー法でPu-239とPu-240を定量する。

また、Pu-238を定量する必要がある場合は、ICP-MS測定後の残試料溶液を用いてプルトニウムをステンレス板上に電着して $\alpha$ 線計測用線源とし、シリコン半導体検出器を用いた $\alpha$ 線スペクトロメトリーによるPu-242トレーサー法で定量する。

試料の前処理、化学分離からICP-MS測定までに要する時間は、約16時間である。

### 6.1 試薬、器具及び装置

#### 6.1.1 試薬

##### (1) 標準溶液及び担体溶液

Pu-242標準溶液 (0.03 Bq/ml)

##### (2) 酸

硝酸 (3+2)、硝酸 (1+13)

塩酸 (5+1)

酢酸 (4mol/L)

硝酸－フッ化水素酸混合溶液<sup>\*1</sup>

ホウ酸

---

<sup>\*1</sup> 混合比は 9.1.9 (1)を参照

(3) 混合溶液

亜硝酸ナトリウム溶液 (20W/V%)

ヨウ化アンモニウム溶液 (5W/V%) - 塩酸混合溶液 (容積比 3:7)

(4) ろ紙

メンブランフィルタ (孔径0.45  $\mu$ m, 47mm  $\phi$ )

(5) 陰イオン交換樹脂

Dowex1-X8 (100~200mesh)

陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については、9.2 を参照

6.1.2 器具

磁製皿

イオン交換樹脂カラム (内径 7mm, 高さ60mmのカラムに樹脂 2mlを充填する)

ホットプレート

分離型ろ過器 (内径 45mm)

6.1.3 装置

マイクロウェーブ高温灰化装置<sup>\*2</sup>又は電気炉

マイクロウェーブ分解装置<sup>\*3</sup>

超純水製造装置<sup>\*4</sup>

電子レンジ<sup>\*5</sup>又は乾燥器

アスピレータ

---

\*2 マイルストーン社製 MLS-1200 PYRO等。

\*3 マイルストーン社製 MLS-1200 MEGA等。

\*4 ミリポア社製 Milli-Qシリーズ程度の性能を有するもの。

\*5 家庭用。(高周波出力500W程度)

## 6.2 分析操作

### 6.2.1 試料の前処理

- (1) 生試料 0.1kgを磁製皿に量り取る。
- (2) 電子レンジに入れ、25分間乾燥する。<sup>\*\*</sup>
- (3) 乾燥後、マイクロウェーブ高温灰化装置に入れ、設定温度を 250℃から 600℃まで順次上げて灰化する。<sup>\*7</sup>
- (4) 試料を磁製皿からテフロン製の高压分解容器（容量 100ml）に移し、硝酸－フッ化水素酸混合溶液20mlを加え、さらにPu-242標準溶液(0.03Bq/ml)1mlを正確に加える。
- (5) 専用の蓋をして高压分解ローターに組み込みマイクロウェーブ分解装置にセットする。
- (6) マイクロウェーブ分解装置の出力と時間を所定の条件<sup>\*8</sup>に設定し、マイクロウェーブ分解を行う。
- (7) 分解終了後、分解容器を水浴中で30分間冷却する。
- (8) 分解容器の蓋を開け、硝酸(3+2)を用いて内容物を別に用意した 200mlテフロンビーカーに移す。
- (9) 亜硝酸ナトリウム溶液(20W/V%) 5mlを加え、かくはん後、ホットプレート上で約30分間加熱する。<sup>\*9</sup>
- (10) 液量が30ml以下の時は、硝酸(3+2)を加え30～40mlとする。再度、亜硝酸ナトリウム溶液(20W/V%) 5mlを加え、かくはん後、ホットプレート上で約30分間加熱する。

---

<sup>\*\*</sup> 電子レンジの代わりに乾燥器を用いてもよい。

乾燥器を用いる場合の乾燥温度と時間は 105℃, 3～4 時間程度である。

<sup>\*7</sup> 灰化に 3 時間程度を要する。(250℃: 60分, 500℃: 90分, 600℃: 45分)

マイクロウェーブ高温灰化装置の代わりに電気炉を用いてもよい。

電気炉を用いる場合の加熱温度と時間は 500℃, 4 時間程度である。

<sup>\*8</sup> マイルストーン社製 MLS-1200 MEGAを用いる時の一例

350W 10 分、400W 20 分

<sup>\*9</sup> Pu<sup>4+</sup>に調整する操作である。ホットプレートの設定温度は 200～250℃とする。

時計皿を被せないで加熱し、溶液中のフッ化水素酸をできるだけ追い出す。

(11) (10)の操作を繰り返す。

(12) 硝酸(3+2)を加え液量を30～40mlとした後、ホウ酸 0.3g を加え、加熱溶解後、室温まで放冷する。<sup>\*10</sup>

(13) 分離型ろ過器とメンブランフィルタを用いて吸引ろ過し、不溶物は硝酸(3+2)で洗淨する。ろ液及び洗液は 200ml ビーカに受けプルトニウム分析用試料溶液とする。

#### 6.2.2 プルトニウムの分離 (I)

6.2.1(13) で得たプルトニウム分析用試料溶液について、1.2.2 と同様の操作を行い、ICP-MS測定試料溶液を調製する。

#### 6.2.3 プルトニウムの分離 (II)

試料が10  $\mu$ g 以上のウランを含む場合は、6.2.1(13) で得たプルトニウム分析試料溶液について、1.2.3 と同様の操作を行い、ICP-MS測定試料溶液を調製する。

#### 6.2.4 プルトニウムの定量

(1) 6.2.2 または6.2.3 で得たICP-MS測定試料溶液について、第7章に従いICP-MSを用いてPu-239, Pu-240 の定量を行う。

(2) ICP-MSで測定した残溶液を用い、第8章に従って $\alpha$ 線スペクトロメトリーによりPu-238の定量を行う。

---

<sup>\*10</sup> 後に行う陰イオン交換カラム操作を妨害する残存フッ素の影響を、ホウ酸を添加することにより抑制する。

## 第7章 ICP質量分析法

Pu-242標準溶液の一定量を添加した試料について、プルトニウムを化学分離後、硝酸溶液とした測定試料を、ICP-MSで測定する。定量は、質量数／電荷<sup>\*1</sup>（以下、 $m/z$  と記す）が 239及び 240の強度と 242との強度の比からPu-239、Pu-240の量を定量するPu-242トレーサー法で行う。<sup>\*2</sup>

なお、ICP-MSによる測定においては、分子イオンの影響を考慮しなければならない。プルトニウムの定量において、測定試料に共存する鉛、ウラン等に起因する分子イオンの影響<sup>\*3</sup>があり、これらの元素を測定値に影響を与えない濃度以下まで取り除く必要がある。

また、四重極型ICP-MSを用いる場合には、フローインジェクションシステムを併用してプルトニウムを濃縮後、自動的に測定装置に導入する方法も適用できる。<sup>\*4</sup>

---

<sup>\*1</sup> 通常の装置と条件では、+1価 ( $\text{Pu}^+$ ) を測定の対象とする。

<sup>\*2</sup> 化学収率等を知りたい時には、タリウムを内部標準とした内標準法で測定する。

詳細は〔付録3〕を参照

<sup>\*3</sup> 詳細は〔解説4〕を参照

<sup>\*4</sup> 詳細は〔解説6〕を参照



## 7.1 測定装置

ICP-MS（四重極または二重収束型）<sup>\*5</sup>

超音波ネブライザー<sup>\*6</sup>

## 7.2 測定機器に関する注意

測定中の装置の停止を防ぎ、一度の測定で確実にデータを取得できる<sup>\*7</sup>よう、測定前に以下の事項を確認する。

- (1) 測定前には、サンプリングおよびスキマーコーンを洗淨しておく。<sup>\*8</sup>
- (2) 定期的に冷却水のチェック、補充を行う。<sup>\*9</sup>
- (3) 装置に附随するチューブ類は定期的に交換し、測定前にいたんでいないことを確認する。<sup>\*10</sup>
- (4) アルゴンガスの残量を把握する。<sup>\*11</sup>

---

<sup>\*5</sup> 横河アナリティカルシステムズ社製 HP4500、日本電子製 JMS-PLASMAX2 等が市販されている。

二重収束（高分解能）型を用いると、四重極型の約 5 倍の検出感度を得られる。

<sup>\*6</sup> CETAC社製 U-5000AT<sup>+</sup> 等が市販されている。

検出感度の点から、超音波ネブライザーを用いることを原則とする。標準装備されている同軸型ネブライザーの50倍程度の検出感度を得られる。（詳細は〔解説3〕を参照）

<sup>\*7</sup> 超音波ネブライザーを用いる場合には、導入量が約 1.8ml/minと大きいことから、再測定が事実上不可能となる。（3回の繰り返し測定を行うと約15mlを消費する。）

<sup>\*8</sup> コーンが汚れていると感度が低下するとともに、安定したデータが得られなくなる。

<sup>\*9</sup> 冷却水循環装置の冷却水が蒸発等により不足していた場合、装置の十分な冷却が行えず、測定中に運転が停止する恐れがある。

<sup>\*10</sup> 繰り返しの使用に附随するチューブ類の劣化は、リークや脈流の原因となる。

<sup>\*11</sup> 7 m<sup>3</sup>のボンベ一本で約 4.5時間の運転が可能である。（使用条件により多少異なる）

## 7.3 測定操作

### 7.3.1 装置の起動

- (1) アルゴンガスのボンベを開き、冷却水循環装置、排気装置の電源を入れる。
- (2) プラズマを点灯し、安定していることを確認する。
- (3) 超音波ネブライザーの電源を入れる。
- (4) ICP-MSのインターフェースが安定するまで約30分待つ。

### 7.3.2 測定条件の最適化

- (1) 硝酸(1+13)を導入し、トーチまでの試料経路の洗浄を行う。<sup>\*12</sup>
- (2) チューニング溶液<sup>\*13</sup> を用いて感度調整、マス軸調整を行う。<sup>\*14</sup>

### 7.3.3 試料の測定

- (1) 硝酸(1+13)を導入し、トーチまでの試料経路の洗浄を行う。
- (2) 測定する m/z (239, 240及び242)と分解能、測定時間、繰り返し測定回数などの条件設定を行う。<sup>\*15</sup>
- (3) Pu-239及びPu-242を含む溶液<sup>\*16</sup> を導入し、再度、感度とマス軸調整を行う。
- (4) 実際の測定と同じ時間モニター測定を行い、検出下限値が10ppq (Pu-239:  $2.3 \times 10^{-5}$ , Pu-240:  $8.4 \times 10^{-5}$ , Pu-242:  $1.5 \times 10^{-6}$  Bq/ml) 程度であることを確認する。

---

<sup>\*12</sup> 試料溶液導入量は2 ml/min程度とする。

<sup>\*13</sup> 通常はイットリウムやタリウムの標準溶液(10ng/ml 程度)を用いる。

<sup>\*14</sup> この調整により感度(検出下限値など)が決まる。

<sup>\*15</sup> 測定条件設定の一例を表7-1 に示す。

表7-1 日本電子製 JMS-PLASMAX2 の測定条件の一例

分解能: 500

測定核種	m/z	印加電圧 (V)	測定時間 (秒)	繰り返し測定回数 (回)
$^{239}\text{Pu}$	239	2000	60	3
$^{240}\text{Pu}$	240	2000	60	3
$^{242}\text{Pu}$	242	2000	60	3

<sup>\*16</sup> プルトニウム測定後の残溶液を利用できる。

(5) 硝酸(1+13)を導入し、トーチまでの試料経路の洗浄を行う。

(6) 試料溶液を導入し、m/z 238, 239, 240 及び 242の強度を求める。<sup>\*17</sup>

#### 7.4 放射能濃度の計算

得た m/z 239, 240 及び242 の測定データからPu-239及びPu-240放射能濃度を次式に従って計算する。

$$A = \frac{N_s \cdot D \cdot R}{N_{add} \cdot W} \cdot \frac{239(\text{または}240)}{242}$$

A : 定量核種の放射能濃度 ( Bq/kg、 Bq/L 等)

N<sub>s</sub> : 定量核種の正味の計数率 (cps)

N<sub>add</sub> : 計測試料中の添加核種 (Pu-242) の正味の計数率 (cps)

D : 添加核種の量 (g)

R : 定量核種の重量 (g) から放射能 (Bq) への換算係数

W : 供試量 (kg、 L 等)

なお、Pu-239量が分析試料当たり 0.3Bqを越えた場合には、分析供試量を少なくするか、Pu-242添加量を増やすか、あるいはPu-236標準溶液の一定量を添加してα線スペクトロメトリーを行い、定量したPu-242の値を用いる等の措置を行って再度分析を行う必要がある。<sup>\*18</sup>

---

<sup>\*17</sup> ウランの分子イオン (<sup>238</sup>U<sup>+</sup>H<sup>+</sup>) の影響の無いことを確認するため、m/z238の強度を測定する。

(詳細は〔解説4〕を参照)

<sup>\*18</sup> 再処理施設の事故時においては、Pu-242を多く含む試料も想定される。本法はPu-242トレーサー法を用いていることから、Pu-242を含む試料に適用するとある程度の誤差を生ずる。(詳細は〔解説7〕を参照)

## 第8章 $\alpha$ 線スペクトロメトリー

ICP-MS測定後の残試料溶液を用い、プルトニウムをステンレス鋼板上に電着した測定線源について、シリコン半導体検出器を用いた $\alpha$ 線スペクトロメトリーを行う。

この方法では、半減期が短く（87.7年）、かつ、共存するウラン（U-238）の影響が大きいことから、ICP 質量分析法ではその定量が実際上不可能なPu-238を定量することができる。また、Pu-239, 240の合計の放射能濃度も定量することができる。しかし、Pu-239とPu-240の $\alpha$ 線エネルギーが近接しているため、両者を分別して定量することは困難である。

プルトニウム同位体の定量は、それぞれのピーク計数値を添加したPu-242のピーク計数値と比較するPu-242トレーサー法で行う。

### 8.1 測定線源の調製

#### 8.1.1 試薬、器具及び装置

##### (1) 試薬

###### 1) 酸

硝酸

過塩素酸

硫酸(1+9)

###### 2) 塩基

アンモニア水(1+1)

###### 3) 有機試薬

エチルアルコールまたはアセトン

###### 4) 指示薬

メチルレッド-エチルアルコール溶液(0.1W/V%)

##### (2) 器具

電着セル

白金電極（直径1mm、長さ20cm）

電着板（ステンレス鋼製、直径25mm、厚さ1mm）

ホットプレート、ピンセット、ガスバーナー

(3) 装置

電着用直流電源（電圧 0～30V、電流 0～2Aが得られる定電圧定電流装置）

8.1.2 操作

- (1) 第7章で使用したICP-MS測定試料残液全量を 100mlビーカーに量り取る。<sup>\*1, 2</sup>
- (2) 硝酸 5mlと過塩素酸 1mlを加え、ホットプレート上で蒸発乾固する。
- (3) 蒸発乾固物に硫酸(1+9)5mlを加え、時計皿を被せてホットプレート上で加熱し溶解する。
- (4) 放冷後、メチルレッド-エチルアルコール溶液を 1 滴を加え、溶液が赤色から黄色に変わるまでアンモニア水(1+1) を滴下する。
- (5) 再び溶液の色が赤色に変わるまで硫酸(1+9) を滴下し、赤色を呈した後さらに 1 滴過剰に加える。
- (6) ステンレス鋼電着板<sup>\*3</sup>を取り付けた電着セルに溶液を移す。ビーカーをできるだけ少量の水で洗浄し、洗液はセルに加える。
- (7) 白金電極の先を電解液に浸し<sup>\*4</sup>、電流 1 Aで 2～3 時間通電する。
- (8) 通電したままアンモニア水(1+1) を 2～3 滴加え、さらに 1 分間通電した後電流を止める。
- (9) 電解終了後の溶液をもとのビーカーに戻し、電着セル内を水で洗浄する。
- (10) 電着板を取り出し、水とエチルアルコールで洗浄する。乾燥後、ガスバーナを用いて赤熱する程度で数秒間加熱し、放冷後、 $\alpha$ 線スペクトロメトリー測定線源とする。<sup>\*5</sup>

---

<sup>\*1</sup> 10ml程度残っている。

<sup>\*2</sup> 天秤を用いる。

<sup>\*3</sup> 電着板は、予め中性洗剤等で洗い、水でよく洗浄して油分を取り除いた後使用する。

<sup>\*4</sup> 白金電極の先と電着板との距離が 5mm程度になるようにする。

<sup>\*5</sup> 電着面には触れないようにする。

## 8.2 測定

### 8.2.1 測定装置

シリコン半導体検出器（有効面積  $200\text{mm}^2$  以上、空乏層厚  $100\mu\text{m}$  程度で、 $5.3\text{MeV}$  の  $\alpha$  線に対するエネルギー分解能 (FWHM) が  $35\text{keV}$  程度のもの）

前置増幅器

主増幅器

マルチチャンネル波高分析器（チャンネル数が1000以上有するもの）

プリンタ・プロッタ

検出器用電源

ビン電源

真空チャンバー（検出器及び線源を所定の位置に確実に装着でき、かつ、油回転ポンプによる排気により  $1\text{Pa}$  以下の真空を保持できるもの）

油回転式真空ポンプ

### 8.2.2 測定機器に関する注意

- (1) 測定機器は、電氣的雑音を発生する他の機器（モータや電気遮断機など）や大電流を消費する機器からできるだけ離して設置し、電源を別系統とすることが望ましい。
- (2) ケーブル類の配線はできるだけ短くし、接地のとり方に注意して、グラウンドループなどによる雑音を拾わないようにする。
- (3) 温度変化による増幅器のゲインドリフトなどを防ぐため、測定室を恒温恒湿にすることが望ましい。
- (4) 電圧が零になったことを確かめてから、検出器用電源系統のケーブルを取り外す。  
また、検出器用電源が零になったことを確かめてから、前置増幅器の電源を切る。
- (5) NIMモジュールとなっている増幅器などのビン電源への取付け、取り外しは、電源スイッチを切ってから行う。
- (6) 増幅器、検出器用電源、波高分析器などはラックに取り付けて、温度が過度に上昇しないように注意する。また、空調機などの風が直接あたらないようにする。
- (7) 機械的なショックを与えないようにするとともに、真空ポンプの振動が伝わらないようにする。
- (8) 検出器表面を酸などの蒸気にさらされないようにする。

### 8.2.3 測定操作

- (1) 検出器に印加する電圧が零になっていることを確認する。
- (2) リークバルブを操作し、真空チャンバー内を大気圧と等しくした後、試料交換口を開く。
- (3) ピンセットなどを使用し、所定の位置に8.1 で調製した $\alpha$ 線スペクトロメトリー測定線源を固定する。<sup>\*6</sup>
- (4) 試料交換口を閉じ、検出器チャンバー内を真空にする。
- (5) 十分排気し、真空度が上がった後（数Pa以下）、検出器用電源を指定の電圧（75～100V）まで上げる。<sup>\*7</sup>
- (6) 4時間程度測定する。<sup>\*8</sup>
- (7) 測定終了後、各チャンネルにおける計数値とスペクトル図をプリンタなどに打ち出す。
- (8) 検出器印加電圧を徐々に下げて零にしてから、リークバルブを開き、真空チャンバー内を大気圧に等しくした後、試料交換口を開き、試料を取り出す。

---

<sup>\*6</sup> 検出器から試料までの距離は5mm 程度が適当である。

<sup>\*7</sup> 高圧用バッファがついていないものは、電圧を徐々に上げなければならない。

<sup>\*8</sup> Pu-239とPu-240の合計値については、20時間程度の測定でICP 質量分析法（超音波ネブライザー併用）と同程度の測定感度となる。

### 8.3 放射能濃度の計算

得た測定データからPu-238及びPu-239+240放射能濃度を次式に従って計算する。

$$A = \frac{N_s \cdot D}{N_{add} \cdot W}$$

$$\sigma A = A \cdot \left[ \frac{(\sigma_s)^2}{(N_s)^2} + \frac{(\sigma_{add})^2}{(N_{add})^2} + \frac{(\sigma_D)^2}{(D)^2} \right]^{1/2}$$

A : 定量核種の放射能濃度 (Bq/kg、Bq/L 等)

$\sigma A$  : 定量核種の放射能濃度の計数誤差 (Bq/kg、Bq/L 等)

$N_s$  : 定量核種の正味の計数率 (cps)

$\sigma_s$  : 定量核種の正味の計数率に対する計数誤差 (cps)

W : 供試量 (kg、L 等)

D : 添加核種の放射エネルギー (Bq)

$\sigma_D$  : 添加核種の放射エネルギーの誤差 (Bq)

$N_{add}$  : 計測試料中の添加核種の正味の計数率 (cps)

$\sigma_{add}$  : 計測試料中の添加核種の正味の計数率の誤差 (cps)

放射能濃度の算出には、定量核種と添加核種の正味の計数率、添加核種の放射エネルギー及び分析供試量のみが必要であり、計数効率や化学収率は必ずしも必要としない。

なお、Pu-239とPu-240の合計量が分析試料当たり 0.3Bqを越えた場合は、分析供試量を少なくするか、Pu-242添加量を増やす等の措置を行って再度分析を行う必要がある。<sup>\*9</sup>

---

<sup>\*9</sup> 再処理施設の事故時においては、Pu-242を多く含む試料も想定される。本法はPu-242トレーサー法を用いていることから、Pu-242を含む試料に適用するとある程の誤差を生ずる。(詳細は〔解説7〕を参照)



## 第9章 試薬の調製

本分析法に記載された方法に従って分析を行う場合に、必要な試薬と陰イオン交換カラムの調製方法を示す。

試薬についての本文中の重量及び容量の数字は、単に調製の割合を示したもので、調製にあたっては必要に応じて適宜、増減する。

特に指定していない試薬については、日本工業規格(JIS) 特級試薬を用いる。

### 9.1 試薬の調製方法

#### 9.1.1 放射能標準溶液

##### (1) Pu-242標準溶液 (0.03 Bq/ml)

Pu-242標準溶液<sup>\*1</sup>を硝酸(1+1) で希釈し、Pu-242濃度が0.03 Bq/mlの溶液を調製する。

#### 9.1.2 担体溶液

##### (1) 鉄(Ⅲ) 担体溶液 (50mgFe<sup>3+</sup>/ml)

塩化鉄(Ⅲ) 六水和物 48gに塩酸(1+3) 20mlと水を加えて溶解し 200mlとする。

#### 9.1.3 酸類

##### (1) 硝酸：JIS 特級 (60～61%)及び精密分析用 (60～62%)

硝酸 (3+2)<sup>\*2</sup> : 硝酸 3 容と水 2 容の割合で混合する。

硝酸 (1+1)<sup>\*2</sup> : 硝酸 1 容と水 1 容の割合で混合する。

硝酸 (1+13)<sup>\*3</sup> : 硝酸 1 容と水13容の割合で混合する。

---

<sup>\*1</sup> 米国立標準技術研究所(NIST)より、標準物質として販売されている。

<sup>\*2</sup> JIS 特級試薬を用いて調製する。

<sup>\*3</sup> 精密分析用試薬と超純水を用いて調製する。

(2) 塩酸：JIS 特級 (35～37%)及び精密分析用 (35～37%)

塩酸 (5+1)<sup>\*4</sup>：塩酸 5 容と水 1 容の割合で混合する。

塩酸 (1+1)<sup>\*4</sup>：塩酸 1 容と水 1 容の割合で混合する。

塩酸 (1+3)<sup>\*4</sup>：塩酸 1 容と水 3 容の割合で混合する。

(3) 硫酸：JIS 特級 (比重 1.84、95%以上)

硫酸 (1+9)：水 9 容に硫酸 1 容をかきまぜながら徐々に加える。

(4) 過塩素酸：JIS 特級 (70～72%)

(5) フッ化水素酸：JIS 特級 (46～48%)

(6) 酢酸：精密分析用 (99.7%以上)

酢酸 (4mol/L)<sup>\*5</sup>：酢酸 24gに水を加えて混合し 100mlとする。

(7) ホウ酸：JIS 特級

#### 9.1.4 塩基類

(1) アンモニア水：JIS 特級 (25～27%)

アンモニア水 (1+1)：アンモニア水 1 容と水 3 容の割合で混合する。

(2) 水酸化ナトリウム：JIS 特級

水酸化ナトリウム溶液 (1.2W/V%)：水酸化ナトリウム 12gに水を加えて溶解し1Lとする。

水酸化ナトリウム溶液 (4W/V%)：水酸化ナトリウム溶液 40gに水を加えて溶解し1Lとする。

#### 9.1.5 塩類

(1) 亜硝酸ナトリウム：JIS 特級

亜硝酸ナトリウム溶液 (20W/V%)：亜硝酸ナトリウム 20gに水を加えて溶解し 100mlとする。

(2) ヨウ化アンモニウム：JIS 特級

ヨウ化アンモニウム溶液 (5W/V%)<sup>\*5</sup>：ヨウ化アンモニウム 2.5g に水を加えて溶解し50mlとする。

---

<sup>\*4</sup> JIS 特級試薬を用いて調製する。

<sup>\*5</sup> 超純水を用いて調製する。

#### 9.1.6 有機試薬

(1) エチルアルコール：JIS 特級 (99.5%)

(2) アセトン：JIS 特級

#### 9.1.7 指示薬

(1) フェノールフタレイン：JIS 特級

フェノールフタレイン－エチルアルコール溶液 (0.5W/V%)：フェノールフタレイン 500mg をエチルアルコール50mlに溶解した後、水を加えて 100mlとする。

(2) メチルレッド：JIS 特級

メチルレッド－エチルアルコール溶液 (0.1W/V%)：メチルレッド 100mgをエチルアルコール 100mlに溶解する。

#### 9.1.8 その他の試薬

(1) 過酸化水素水：JIS 特級 (約30%)

#### 9.1.9 混合溶液

(1) 硝酸－フッ化水素酸混合溶液\*<sup>6</sup>：硝酸 378mlとフッ化水素酸 19ml に水を加えて 500ml とする。

(2) ヨウ化アンモニウム溶液(5W/V%)－塩酸混合溶液(容積比 3:7)：ヨウ化アンモニウム溶液(5W/V%) 3容と塩酸 7容\*<sup>7</sup>の割合で混合する。

### 9.2 陰イオン交換樹脂カラムの調製方法

#### 9.2.1 樹脂のコンデショニング

(1) イオン交換樹脂(Dowex1-X8 100～200mesh) 500mlを 3L ビーカに入れる。

(2) 水 2L を加え、かくはん・静置後、デカンテーションにより上澄み液を捨てる。

(3) (2) の操作を2回繰り返す。

(4) 水酸化ナトリウム溶液(1.2W/V%) 1Lを加え、かくはん・静置後、デカンテーションにより上澄み液を捨てる。

(5) 水 2L を加え、かくはん・静置後、デカンテーションにより上澄み液を捨てる。

---

\*<sup>6</sup> ポリエチレン容器を用いて調製し、ポリエチレン容器に保存する。

この溶液の硝酸濃度は 10mol/L、フッ化水素酸濃度は1mol/Lである。

\*<sup>7</sup> 精密分析用試薬と超純水を用いて調製する。

(6) 塩酸(1+1) 2Lを加え、かくはん・静置後、デカンテーションにより上澄み液を捨てる。

(7) (2)～(3) の操作を行う。

(8) 水でポリエチレン瓶に移し、樹脂を水に浸した状態で保存する。

### 9.2.2 ミニカラムの調製<sup>\*8</sup>

使用する直前に調製する。(図9-1 参照)

(1) 9.2.1 でコンデショニングした樹脂 2mlをミニカラムに詰める。

(2) ミニカラム上部に連結キャップを用いて注射器(容量50ml)を接続する。

(3) 硝酸系ミニカラムの場合は1)の操作を、酢酸系ミニカラムの場合は2)の操作を行う。

#### 1) 硝酸系ミニカラム

硝酸(3+2) 30mlを流す。

#### 2) 酢酸系ミニカラム

① 水酸化ナトリウム溶液(4W/V%) 30mlを流す。

② 水30mlを流す。

③ 酢酸(4mol/L)を流す。

④ 連結キャップを外し、ガラス棒等で樹脂部分をかき混ぜ、気泡を取り除く。

⑤ 連結キャップと注射器を取付け、酢酸(4mol/L)30mlを流す。

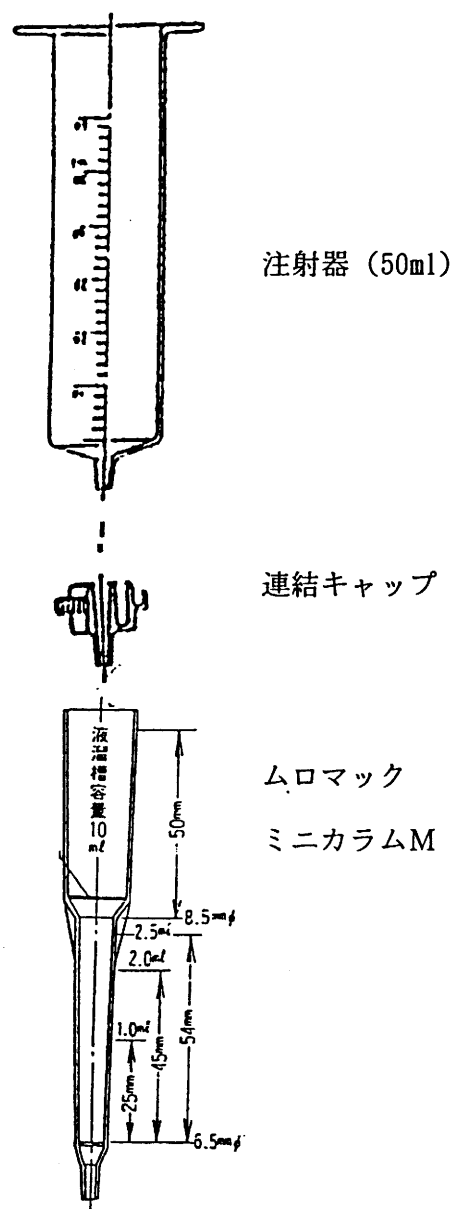


図9-1 ミニカラムの一例

<sup>\*8</sup> この項で使用する水酸化ナトリウム溶液(4W/V%) 以外の試薬は、精密分析用試薬と超純水を用いて調製する。

## (解説)

### 〔解説 1〕 マイクロウェーブ分解装置を用いた加熱土壌試料からの プルトニウムの溶出

#### 1. フッ化水素酸濃度とプルトニウム溶出量

火災等の事故時に想定される高温加熱され難溶性となったプルトニウムが含まれる試料は、硝酸のみによる溶出方法ではプルトニウムを十分に溶出することができない。このような試料に対しては、硝酸－フッ化水素酸の混合溶液による溶出方法が有効である。

そこで、1000℃で加熱した土壌を用いて、有効なフッ化水素酸濃度についての検討を行った。結果を表E1-1及び図E1-1に示す。

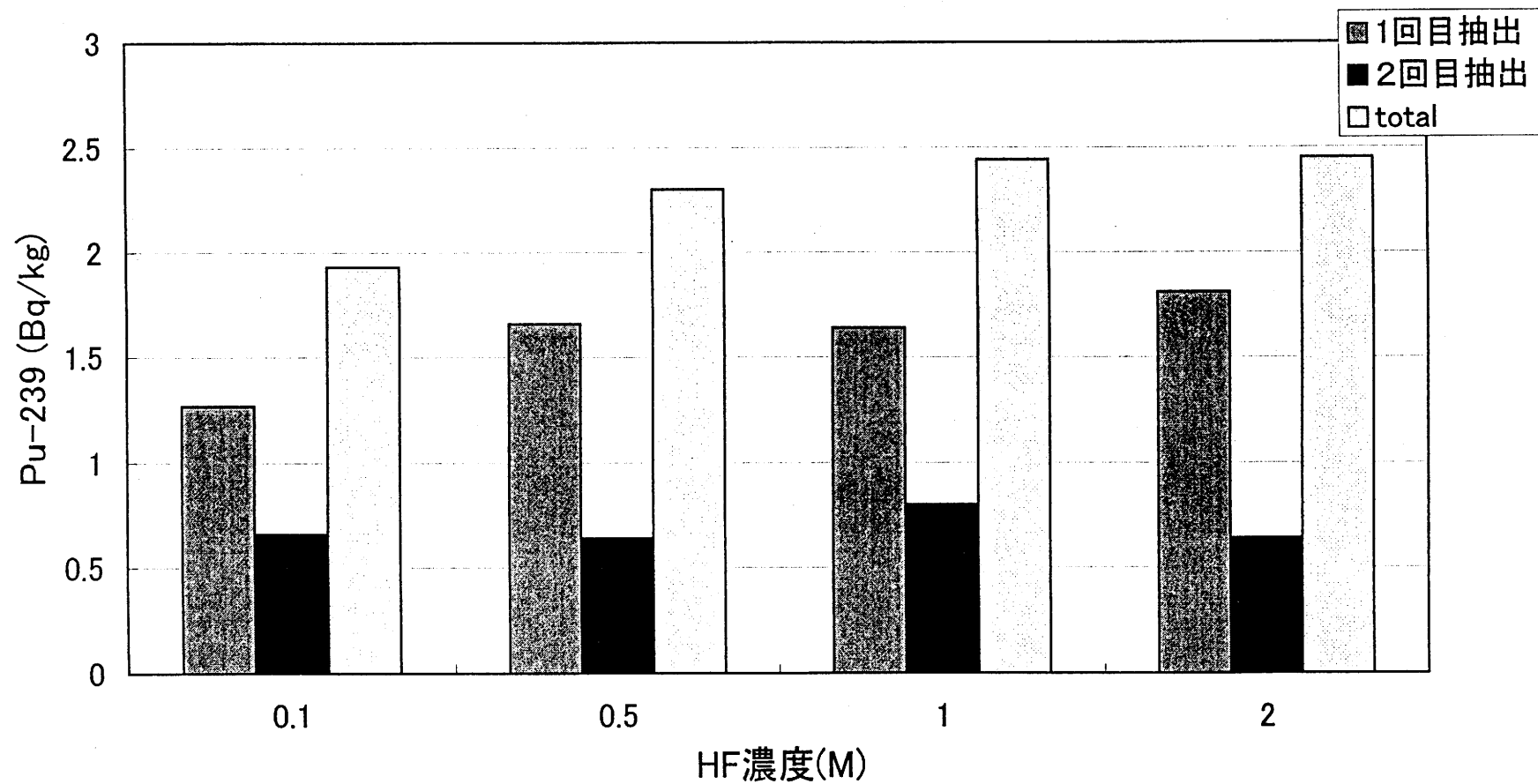
表E1-1 フッ化水素酸濃度とプルトニウム溶出量

試料 : 1000℃加熱土壌 乾土 20g相当量  
抽出液 : 硝酸－フッ化水素酸混合溶液 60ml  
(硝酸濃度:10mol/L, フッ化水素酸濃度:0.1～2mol/L)  
マイクロウェーブ分解装置 : マイルトーン社製 MLS-1200 MEGA  
加熱条件 : 300W 5分－400W 25分

フッ化水素酸濃度 (mol/L)	プルトニウム溶出量 : $^{239}\text{Pu}$ (Bq/kg)		
	1 回目	2 回目*	合計
0.1	1.27(0.50)	0.66(0.26)	1.93(0.76)
0.5	1.66(0.66)	0.64(0.25)	2.30(0.91)
1	1.64(0.65)	0.80(0.32)	2.44(0.96)
2	1.81(0.72)	0.64(0.25)	2.45(0.97)

\* : 抽出残渣について、同様の条件で抽出し、 $^{239}\text{Pu}$  溶出量を求めた。  
( ): 溶出率 (含有量は、本章〔3. 抽出回数とプルトニウム溶出量〕で求めた値を用いた)

プルトニウム溶出率はフッ化水素酸濃度が高いほど増加し、上記条件において、1mol/L以上の濃度のフッ化水素酸の使用と、残渣について再抽出することにより、95%以上のプルトニウムが抽出できた。



図E1-1 HF濃度変化によるPu抽出量の違い  
[1000°C加熱土壌:20g, HNO<sub>3</sub>-HF (HNO<sub>3</sub>:10mol/L, HF:0.1~mol/L):60mL]

## 2. マイクロウェーブ加熱回数とプルトニウム溶出量

上記条件において、1回の抽出操作ではプルトニウム溶出量が60～70%と十分な量でないことから、マイクロウェーブ分解装置の加熱回数を増やすことによりプルトニウム溶出量を増加させることを目的とし、マイクロウェーブ加熱回数の違いによるプルトニウム溶出量について検討を行った。結果を表E1-2に示す。

表E1-2 マイクロウェーブ加熱回数とプルトニウム溶出量

試料	1000℃加熱土壌 乾土 10g相当量
抽出液	硝酸-フッ化水素酸混合溶液 60ml (硝酸濃度:10mol/L, フッ化水素酸濃度:1mol/L)
マイクロウェーブ分解装置	マイルトーン社製 MLS-1200 MEGA
1回の加熱条件	300W 5分-400W 25分

マイクロウェーブ 加熱回数 (回)	プルトニウム溶出量 $^{239}\text{Pu}$ (Bq/kg)
1	1.96 (0.77)
2	2.01 (0.79)
3	1.97 (0.78)
4	1.99 (0.79)

( ): 溶出率 (含有量は、3. 抽出回数とプルトニウム溶出量で求めた値を用いた)

このマイクロウェーブ加熱条件 (分析供試量及び抽出液量等) においては、加熱回数 (時間) を増やしてもプルトニウム溶出量は77～79%と変わらないことを確認した。

### 3. 抽出回数とプルトニウム溶出量

1回の抽出操作ではプルトニウム溶出率が70～80%と正しい値を出すために十分といえないことから、マイクロウェーブ分解装置による抽出回数（抽出残渣について同様の条件で抽出を繰り返す）とプルトニウム溶出量について検討を行った。結果を表B1-3及び図B1-2に示す。

この条件においては、1回の抽出で77%，2回で95%，3回で99%のプルトニウムを抽出できた。

1回の抽出では77%とプルトニウムの溶出が不十分なことと、抽出操作に要する時間労力を考慮すると、緊急時の迅速分析法としては、約95%のプルトニウムが抽出できる2回抽出が適当である。

なお、本溶出操作の所要時間は2.5時間程度であり、ホットプレート等を用いる方法（7～8時間）に比べ5時間程度短縮できる。

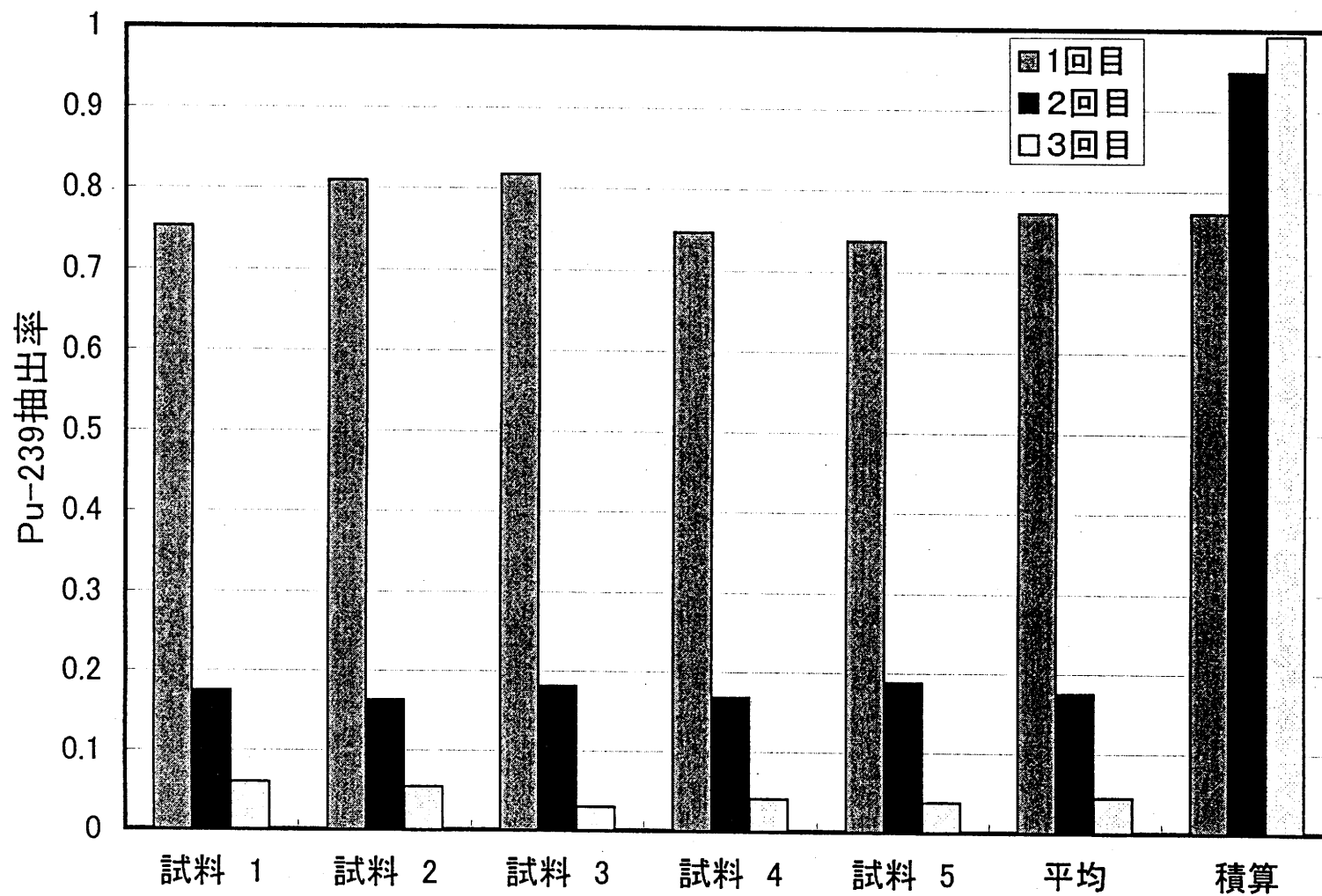
表B1-3 抽出回数とプルトニウム溶出量

試料：1000℃加熱土壌 乾土 10g相当量  
抽出液：硝酸-フッ化水素酸混合溶液 60ml  
(硝酸濃度:10mol/L, フッ化水素酸濃度:1mol/L)  
マイクロウェーブ分解装置：マイルトーン社製 MLS-1200 MEGA  
1回の加熱条件：300W 5分-400W 25分

	プルトニウム溶出量： $^{239}\text{Pu}$ (Bq/kg)		
	1回目	2回目（残渣抽出）	3回目（残渣再抽出）
1	1.91(0.75)	0.44(0.18)	0.15(0.06)
2	2.05(0.81)	0.42(0.16)	0.14(0.05)
3	2.07(0.82)	0.46(0.18)	0.08(0.03)
4	1.90(0.75)	0.43(0.17)	0.10(0.04)
5	1.87(0.74)	0.48(0.19)	0.10(0.04)
平均	1.96(0.77)	0.44(0.18)	0.11(0.04)
累計	1.96(0.77)	2.40(0.95)	2.51(0.99)

( ): 溶出率。含有量は、1，2回目の溶出量の平均値を用い、溶出率が一定と仮定して算出した。





図E1-2 HNO<sub>3</sub> - HFによる抽出回数とPu抽出率の変化  
(1000°C加熱土壌:10g、抽出液量:60mL)

## 〔解説 2〕 プルトニウムの分離・精製

### 1. 陰イオン交換樹脂ミニカラム（硝酸系）分離工程におけるフッ化水素酸濃度の影響とその抑制方法

本法は、硝酸に難溶性のプルトニウムを対象とすることから、硝酸－フッ化水素酸混合溶液を用いてプルトニウムを抽出する方法を用いている。このため、フッ素イオンを含んだ溶液中のプルトニウムを陰イオン交換カラムで分離・精製することとなる。フッ素イオンは、プルトニウムと主として錯陽イオンを生成することから、一部のプルトニウムは陰イオン交換樹脂には吸着しないことが想定される。このため、この影響の確認とその抑制方法についての検討を行った。

#### (1) フッ化水素酸濃度の影響

Pu-242を0.03Bq添加した硝酸－フッ化水素酸混合溶液（硝酸濃度:10mol/L、フッ化水素酸濃度: 0 ～2mol/L）60mlをミニカラムに通し、プルトニウム回収量をICP-MSで測定した。結果を表E2-1に示す。

表E2-1 陰イオン交換樹脂ミニカラム（硝酸系）を用いた分離工程におけるフッ化水素酸の影響

フッ化水素酸濃度 (mol/L)	$^{242}\text{Pu}$ 回収率
0	1.07
0.1	0.79
0.2	0.22
0.5	0.05
1	0.03
2	0.01

フッ化水素酸濃度はミニカラム分離におけるプルトニウムの回収率に大きく影響し、フッ化水素酸濃度が0.2mol/L以上の溶液をそのままカラムに流すとプルトニウムの回収率は20%以下となり、0.1mol/Lでも定量的な回収は望めない結果となった。

#### (2) ホウ酸添加による妨害の抑制

フッ素イオンの妨害を抑制する目的で、Pu-242を0.03Bq添加した硝酸－フッ化水素酸混合溶液（硝酸濃度:10mol/L、フッ化水素酸濃度:1mol/L）にフッ素イオンと結合しやすいホウ酸を添加し、(1)と同様の操作を行った。結果を表E2-2に示す。

溶液に含まれるフッ化水素酸と当量以上のホウ酸（0.93g 以上）を添加することによりフッ素イオンの妨害が抑制され、プルトニウム回収率が90%程度となった。

表E2-2 ホウ酸添加量とプルトニウム回収量

試料溶液：硝酸－フッ化水素酸混合溶液 60ml  
 (硝酸濃度:10mol/L, フッ化水素酸濃度:1mol/L)  
 $^{242}\text{Pu}$  : 0.03Bq添加

ホウ酸添加量 (g)	$^{242}\text{Pu}$ 回収率
0	0.02
0.5	0.04
1	0.98
2	0.84
4	0.90

## 2. $\text{Pu}^{4+}$ への調整条件

陰イオン交換樹脂－硝酸系を用いるプルトニウムの分離において、プルトニウムは  $\text{Pu}^{4+}$  の状態でのみ樹脂に吸着し他元素から分離することができる。これ以外の酸化状態では樹脂に吸着せず、 $\text{Pu}^{4+}$  への調整が不十分であると、回収率低下の原因となる。このため、 $\text{Pu}^{4+}$  への酸化状態を調整する条件についての検討を行った。

検討には、 $\text{Pu}^{4+}$  への調整剤として亜硝酸ナトリウム溶液を用い、反応促進と陰イオン交換に妨害をおよぼすフッ素イオンを除去するためにホットプレート上での加熱した。

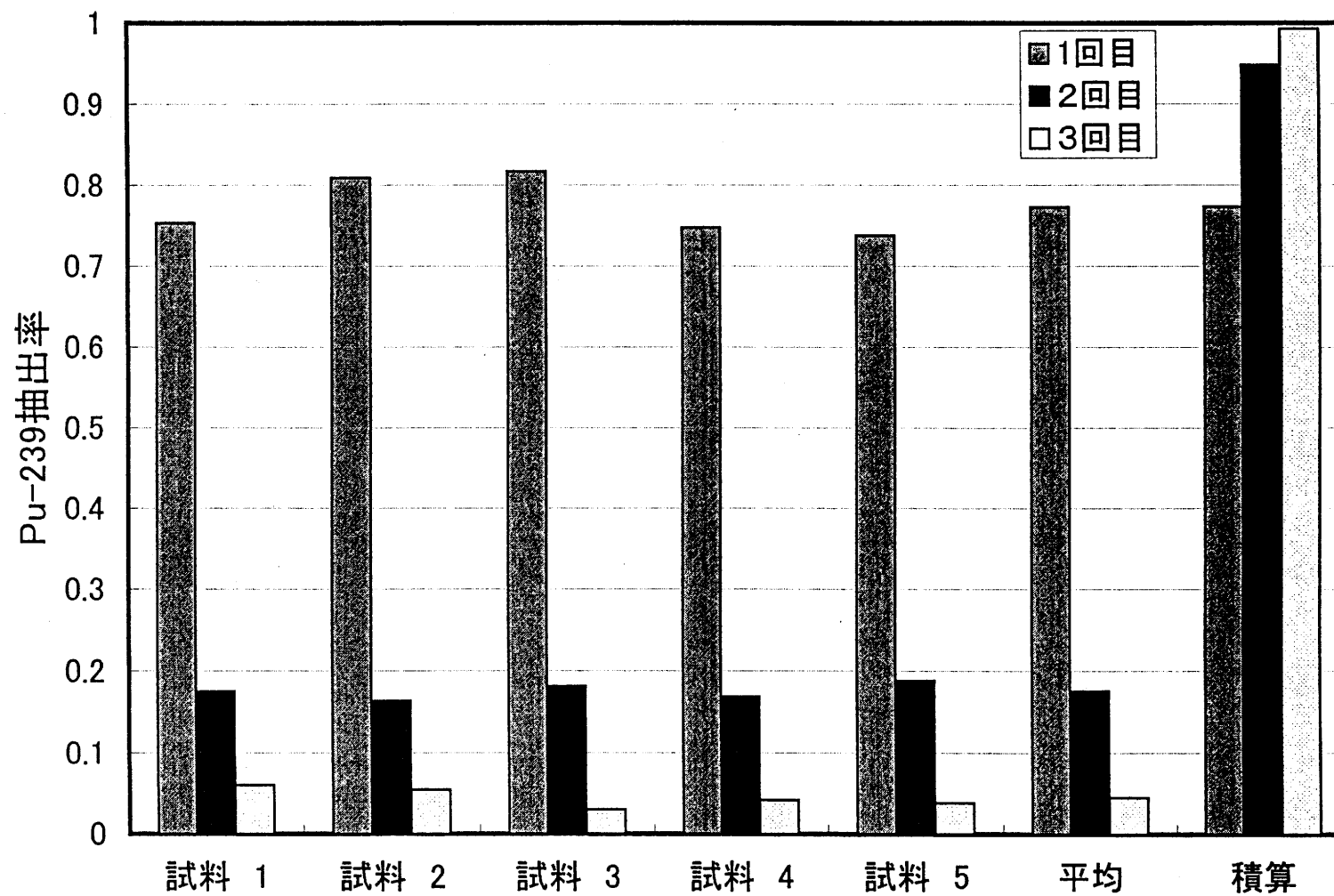
(蒸発濃縮は、フッ素をできるだけ揮散させるため開放系で行った) また、残留したフッ素イオンを抑制するため、処理終了後、ホウ酸 0.3g を添加し、加熱溶解後ろ別してプルトニウム分離溶液とした。 $\text{Pu}^{4+}$  調整処理回数の違いによるプルトニウム回収率を表E2-3及び図E2-1に示す。

表E2-3  $\text{Pu}^{4+}$  調整処理回数とプルトニウム回収率

試料 : 1000℃で加熱した土壌(乾土10g 相当量)を用い、  
 $^{242}\text{Pu}$  0.03Bqを添加した。  
 1回の処理方法：亜硝酸ナトリウム溶液(20W/V%) 5mlを加え、ホットプレート上で30分間加熱した。

処理回数 (回)	回収率 ( $^{242}\text{Pu}$ )	$^{239}\text{Pu}$ (Bq/kg)	$^{240}\text{Pu}$ (Bq/kg)
1	0.50	2.60	1.6
2	0.49	2.50	1.5
3	0.62	2.36	1.4
4	0.75	2.21	1.4
5	0.85	2.30	1.4
5*	0.78	2.33	1.3

\* 処理後、一夜放置した。



図E2-1 HNO<sub>3</sub> - HFによる抽出回数とPu抽出率の変化  
(1000°C加熱土壌:10g、抽出液量:60mL)

Pu<sup>4+</sup>調整処理操作を繰り返すことによりプルトニウムの回収率は向上し、操作を4回以上繰り返すことによりプルトニウムの回収率が70%以上となった。

### 3. 陰イオン交換樹脂ミニカラムにおけるプルトニウムの分離・精製条件

#### (1) 硝酸系ミニカラム

##### 1) トリウム及びウランの除去

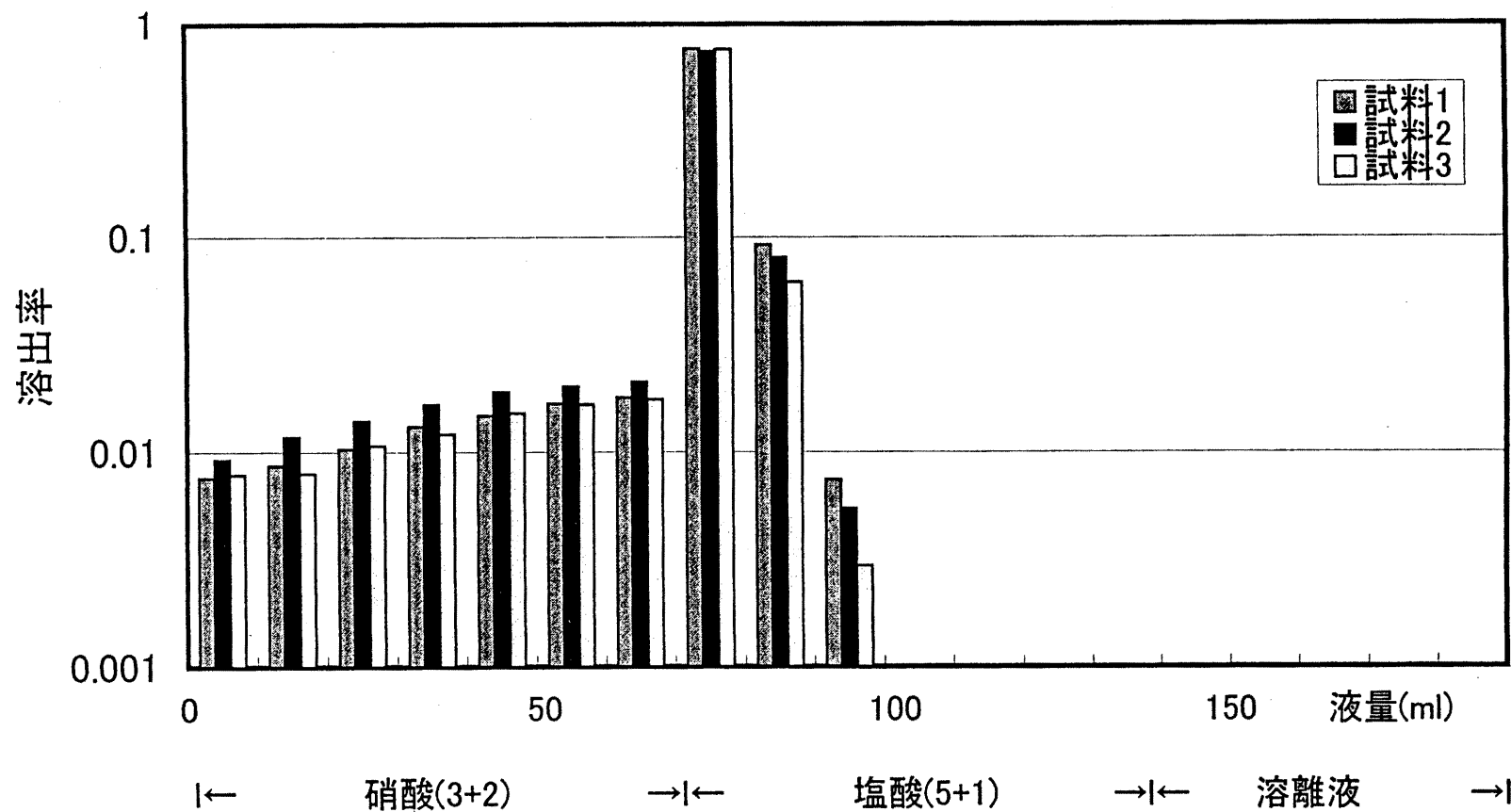
硝酸系ミニカラムの洗浄－溶離過程において、ICP-MS測定と $\alpha$ 線スペクトル測定において妨害となるトリウム、ウランの除去についての検討を行った。結果を表B2-4及び図B2-2～B2-4に示す。

表B2-4 硝酸系ミニカラムにおけるトリウム、ウランの除去率

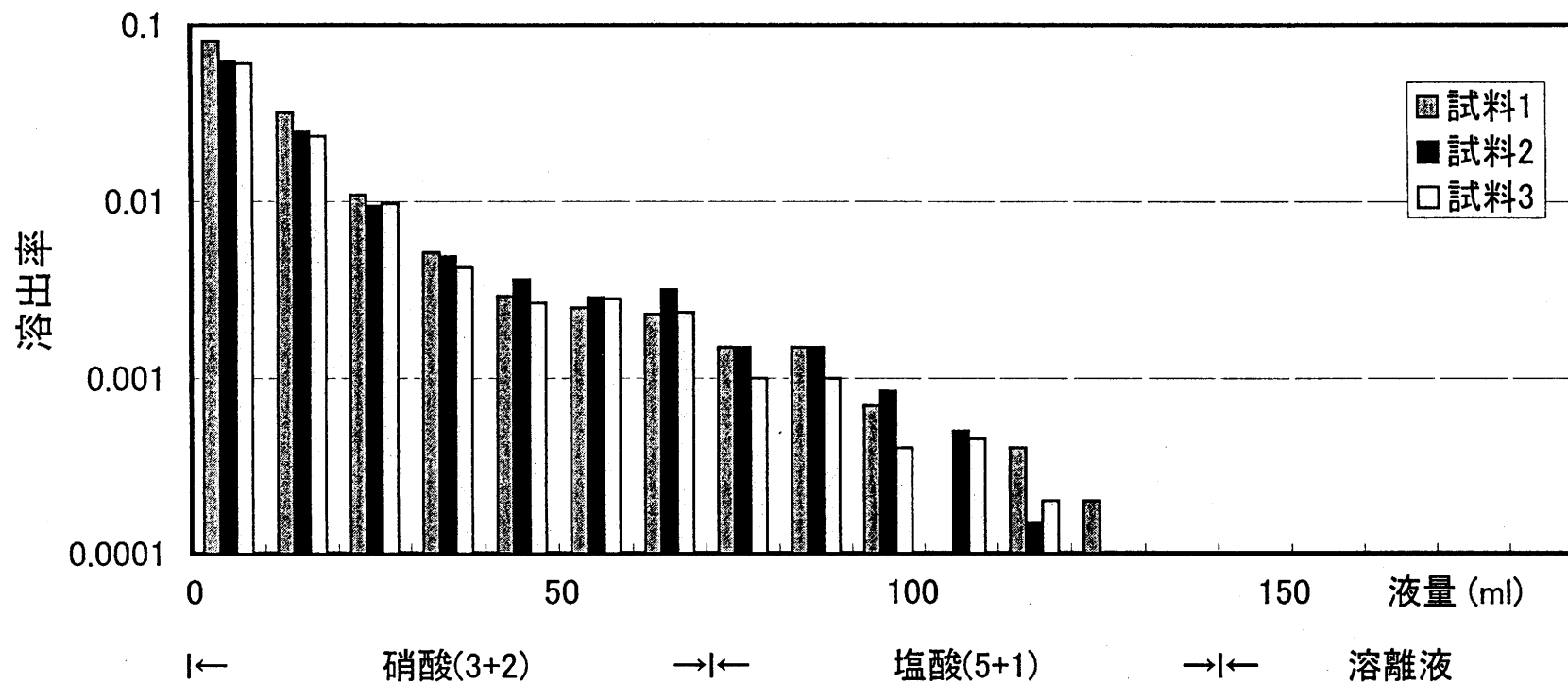
（試料 : Th, U 各 500  $\mu$ g を添加したHNO<sub>3</sub>(3+2)(液量 : 60ml)  
 溶離液 : ヨウ化アンモニウム溶液(5W/V%)－塩酸混合溶液(容積比 3:7)  
 定量方法 : ICP-AES

液名	液量 (ml)	トリウム、ウランの溶出率(添加量との比)					
		試料－1		試料－2		試料－3	
		Th	U	Th	U	Th	U
硝酸洗 浄溶液 (3+2)	0 ～10	0.008	0.082	0.009	0.062	0.008	0.061
	10 ～20	0.009	0.032	0.012	0.025	0.008	0.023
	20 ～30	0.010	0.011	0.014	0.009	0.011	0.010
	30 ～40	0.013	0.005	0.017	0.005	0.012	0.004
	40 ～50	0.015	0.003	0.019	0.004	0.015	0.003
	50 ～60	0.017	0.003	0.020	0.003	0.017	0.003
	60 ～70	0.018	0.002	0.021	0.003	0.018	0.002
塩酸洗 浄溶液 (5+1)	0 ～10	0.77	0.002	0.75	0.002	0.76	0.001
	10 ～20	0.093	0.002	0.081	0.002	0.062	0.001
	20 ～30	0.008	0.0007	0.006	0.0009	0.003	<0.0005
	30 ～40	0.001	<0.0005	0.0007	0.0005	0.0005	<0.0005
	40 ～50	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
	50 ～60	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
	60 ～70	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
溶離液	0 ～50	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005

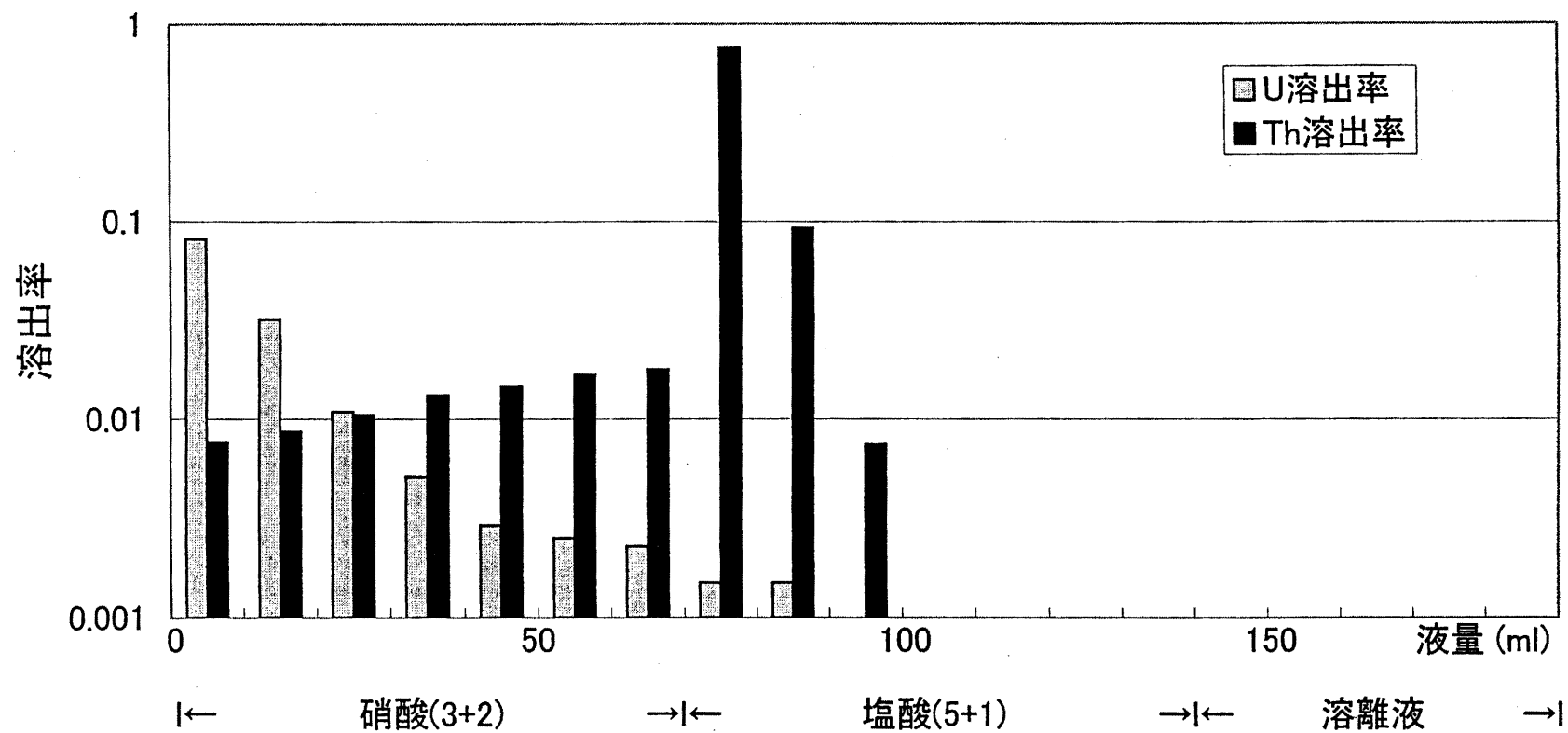
上記結果から、硝酸洗浄溶液30ml－塩酸洗浄溶液30mlの条件で、トリウムは $10^2$ 、ウランは $10^3$ 程度の除染係数を得た。なお、溶出状況から判断すると、ウランについては、洗浄溶液量をこれ以上多くしても、大幅に除染係数を大きくすることは期待できない。



図E2-2 陰イオン交換カラムにおけるThの溶出率  
(Th: 500  $\mu$ g添加)



図E2-3 陰イオン交換カラムにおけるUの溶出率  
(U: 500  $\mu$ g添加)



図E2-4 陰イオン交換カラムにおけるTh,Uの溶出率



## 2) プルトニウムの溶離液量

樹脂に吸着させ、洗浄した後のプルトニウムを溶離するための最適な液量について検討を行った。結果を表E2-5に示す。

上記より、溶離液30mlを用いることにより、90%以上のプルトニウムを回収できた。

表E2-5 溶離液量とプルトニウムの溶出率（硝酸系ミニカラム）

（樹脂： $^{242}\text{Pu}$  0.03Bq を含む溶液を予め吸着した。  
溶離液：ヨウ化アンモニウム溶液(5W/V%)－塩酸混合溶液（容積比 3:7）  
測定装置：二重収束型ICP-MS

溶離液量 (ml)	プルトニウム溶出率		
	試料－1	試料－2	試料－3
0～10	0.79	0.87	0.89
10～20	0.039	0.042	0.033
20～30	0.009	0.009	0.009
30～40	<0.005	<0.005	<0.005
40～50	<0.005	<0.005	<0.005

## (2) 酢酸系ミニカラム

ウランを多く含む試料（土壌等）について、硝酸系ミニカラムを用いた分離のみではICP-MS測定において妨害とならない量にまでウランを除去できないことから、本法では、硝酸系ミニカラムの後にウランを除去するための酢酸系ミニカラムを用いている。この分離過程におけるプルトニウムの回収率とウランの除去率について検討を行った。結果を以下に示す。

### 1) プルトニウムの回収

酢酸系ミニカラムによる分離過程におけるプルトニウムの回収量を表E2-6に示す。

この結果は、試料溶液20mlを流し、さらに20mlの洗浄溶液を用いることにより、95%以上のプルトニウムを溶出できることを示している。

表B2-6 酢酸系ミニカラムにおけるプルトニウムの溶出量

( 試料溶液 :  $^{242}\text{Pu}$  0.03Bq を含む酢酸(4mol/L)  
 洗浄液 : 酢酸(4mol/L)  
 測定装置 : 二重収束型ICP-MS

液名	液量 (ml)	$^{242}\text{Pu}$ 溶出率		
		試料-1	試料-2	試料-3
試料溶液	20	0.77	0.77	0.73
洗浄液	0 ~10	0.16	0.16	0.16
	10 ~20	0.02	0.02	0.02
	20 ~30	0.01	0.01	<0.005
	30 ~40	<0.005	<0.005	<0.005
	40 ~50	<0.005	<0.005	<0.005

## 2) ウランの除去

酢酸系ミニカラムによる分離過程におけるウランの除去率を表B2-7に示す。

表B2-7 酢酸系ミニカラムにおけるウランの除去率

( 試料溶液 : ウラン 500 $\mu\text{g}$  を含む酢酸(4mol/L)  
 洗浄溶液 : 酢酸(4mol/L)  
 測定装置 : 二重収束型ICP-MS

液名	液量 (ml)	ウラン溶出率 (添加量との比)		
		試料-1	試料-2	試料-3
試料溶液	20	$11 \times 10^{-7}$	$12 \times 10^{-7}$	$34 \times 10^{-7}$
洗浄溶液	0 ~10	$4 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-7}$
	10 ~20	$4 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$
	20 ~30	$3 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-7}$
	30 ~40	$4 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7}$
	40 ~50	$5 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$

上記結果より、試料溶液20ml、洗浄溶液量 20 mlを流したとき、ウランは大部分樹脂中に残り、ウランの除染係数は $10^5$  以上となる。

## (3) 硝酸系ミニカラム-酢酸系ミニカラム分離過程におけるトリウム、ウランの除去とプルトニウム回収

硝酸系ミニカラム次いで酢酸系ミニカラムと、一連の分離操作を通して行った場合のトリウム、ウランの除去とプルトニウム回収について検討を行った。結果を表B2-8 ~B2-10 に示す。

なお、用いた試料溶液と分離条件は以下の通りである。

試料

1～3：トリウム 500  $\mu\text{g}$ 、ウラン 250  $\mu\text{g}$  及びPu-242 0.05Bq を添加した硝酸(3+2) 溶液

4～6：Pu-242 0.05Bq を添加した土壌抽出液（硝酸(3+2) 溶液、土壌 10g相当分、トリウム62  $\mu\text{g}$ 、ウラン11.3  $\mu\text{g}$  を含む）

分離条件

硝酸系ミニカラム：硝酸洗浄溶液 30ml、塩酸洗浄溶液 30ml、溶離液 30ml

酢酸系ミニカラム：酢酸洗浄溶液 20ml

表B2-8 トリウムの除染係数

試料	試料中Th量 ( $\mu\text{g}$ )	硝酸系カラム分離後		全工程	
		Th残存量 ( $\mu\text{g}$ )	除染係数	Th残存量 ( $\mu\text{g}$ )	除染係数
1	500	<2	>200	0.22	$2.3 \times 10^3$
2	500	<2	>200	0.46	$1.1 \times 10^3$
3	500	<2	>200	0.25	$2.0 \times 10^3$
4	62	<2	> 30	0.13	$0.5 \times 10^3$
5	62	<2	> 30	0.08	$0.7 \times 10^3$
6	62	<2	> 30	0.02	$3.3 \times 10^3$

表B2-9 ウランの除染係数

試料	試料中U量 ( $\mu\text{g}$ )	硝酸系カラム分離後		全工程	
		U残存量 (ng)	除染係数	U残存量 (ng)	除染係数
1	250	86	$2.9 \times 10^3$	<0.1	$>3 \times 10^6$
2	250	85	$3.0 \times 10^3$	<0.1	$>3 \times 10^6$
3	250	120	$2.1 \times 10^3$	<0.1	$>3 \times 10^6$
4	11.3	3	$3.4 \times 10^3$	<0.1	$>1 \times 10^5$
5	11.3	3	$3.2 \times 10^3$	<0.1	$>1 \times 10^5$
6	11.3	3	$3.1 \times 10^3$	0.1	$1 \times 10^5$

表E2-10 プルトニウムの回収率

試料	$^{242}\text{Pu}$ の回収率*
1	0.74
2	0.73
3	0.80
4	0.76
5	0.82
6	0.79

\* :硝酸系カラム分離のみのトリウム、ウランの除染係数を測定するために試料溶液の10～15% を用いた。

以上の結果から、この分離条件（本法の条件）を用いたときの、プルトニウム定量に妨害となるトリウム、ウランの影響と、プルトニウム回収率についてまとめると以下の通りとなる。

#### ① トリウムの影響

トリウムの除染係数は $10^3$  程度であり、分離後の残存量は、通常の土壤に含まれる量の10倍量のトリウムを添加した試料、土壤抽出液共に全て  $0.5\mu\text{g}$  以下であった。分離後の溶液の1/3 を $\alpha$ 線スペクトロメトリーに用いるとすると、この量は  $0.2\mu\text{g}$  (Th:0.7mBq) 以下となり、 $\alpha$ 線スペクトロメトリーにおける検出下限値(1mBq/試料) から考えると、プルトニウム定量に障害とはならない。

#### ② ウランの影響

硝酸系ミニカラムにおけるウランの除染係数は  $3\times 10^3$  程度であり、土壤抽出液についての分離後の残存量は3ng 程度であった。この量はICP-MS測定におけるPu-239へのウランの妨害( $^{238}\text{UH}^+$ ) 限度 (U:100pg/ml, 測定試料溶液は25ml定容とするので、2.5ng/ 25ml)と同程度である。このため、土壤等ウランを多く含む試料については、より正確な値を得るには酢酸系ミニカラムの分離操作を行う必要がある。しかし、土壤以外の通常的环境試料については必要ではない。

#### ③ プルトニウムの回収率

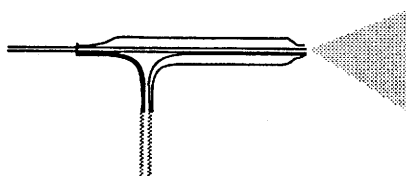
プルトニウムの回収率は70～80%であったが、これは硝酸系カラム分離後の試料についてトリウム、ウランを定量した損失を含むものであり、この補正を行うと実際は80～90%となる。

### 〔解説 3〕 ICP-MSへの導入方法

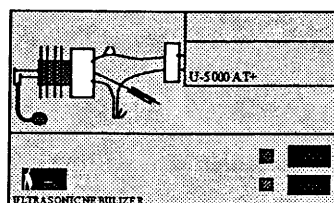
ICP-MSに試料を導入するには、通常用いられる標準の同軸型ネブライザーによる方法（試料溶液をキャリアーガスと共に流して噴霧し、生成した細霧をプラズマに導入する）の他に超音波ネブライザーを用いる方法（超音波の振動により試料溶液を細霧とし、それをプラズマに導入する）等があり、用いる方法でプラズマに導入する試料容量等が異なってくる。これら試料導入に用いられる装置の種類と試料消費量、Pu-242についての感度の違いを以下に示す。

ネブライザー	試料消費量 (ml/min)	検出下限値 (pg/ml)	相対感度*		備考
			濃度当たり	絶対量当たり	
同軸型ネブライザー	0.18	0.5	1	1	☒E3-1
超音波ネブライザー	1.8	0.01	50	5.0	☒E3-2
超音波ネブライザー +脱溶媒ユニット	1.8	0.01	35	3.5	☒E3-3
マイクロコンセント リックネブライザー	0.027	1	0.5	3.5	☒E3-4

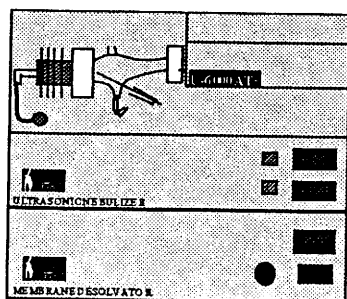
\* : Pu-242についての相対感度（同軸型ネブライザーを基準(1) として算出）



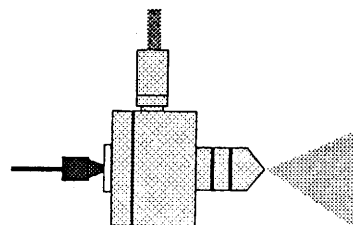
☒E3-1 PLASMAX2付属品



☒E3-2 CETAC U-5000AT+



☒E3-3 CETAC U-6000AT+



☒E3-4 CETAC MCN-100

超音波ネブライザーを用いた場合の感度は、濃度当たり、絶対量当たり共に最も高い値を示した。なお、プルトニウム絶対量当たりの相対感度は、主に試料溶液導入方法の違いによる導入効率の違いに起因するものと推定する。

また、マイクロコンセントリックネブライザーは、超音波ネブライザーに比べて濃度当たりの相対感度が低いのに対し、絶対量当たりでは同程度である。このことは、フローインジェクションシステム等を用いて少量に濃縮された試料に対しては有効である。（〔解説 6〕 参照）

上記の結果は、本検討の条件下において得たものであり、用いる機種や設定条件で多少異なってくる。

## 〔解説 4〕 ICP-MSを用いたプルトニウムの測定における分子イオンの影響

ICP-MSによりプルトニウムを定量する際、幾つかの分子イオンによる影響が現れることがある。それら分子イオンの生成要因の推定と、その解決法について以下に示す。

### 1. ウランの影響

ICP-MSによる測定において、Pu-239ピークに対するウランの水素化物( $^{238}\text{UH}^+$ )の影響に関する多くの報告がある。これら2つのピークは質量がほぼ同じであり、質量数から計算すると、ピークの分離には37,000分の1 amuの分解能が必要となるので、高分解能ICP-MSを用いても両者を識別することは難しい。この水素化物の影響を調べるため、ウランを0.01~100ng/ml含む硝酸溶液について、 $m/z$  239に現れるピークの測定を行い、Pu-239濃度に相当する量を計算した。結果を図E4-1に示す。

ウランはpg/mlレベルの濃度で存在していても $m/z$  239ピークに影響が現れ、ウラン濃度が高くなるほど影響が増加した。

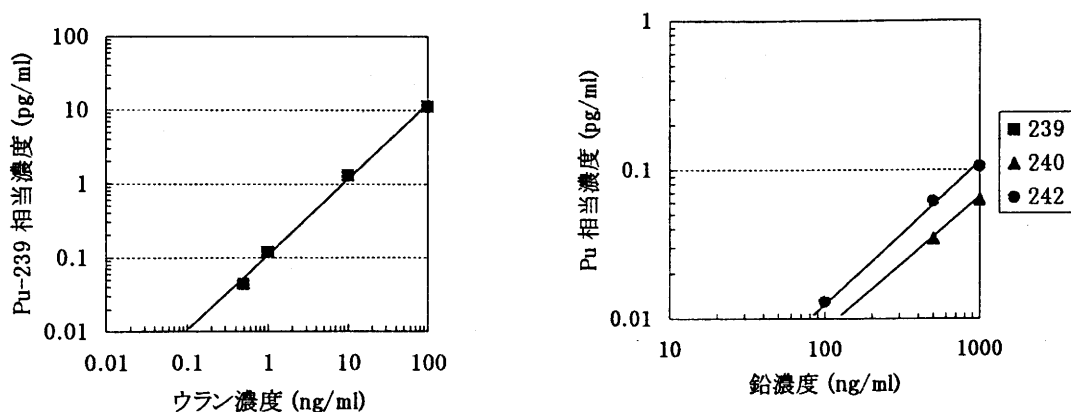
一般環境の土壌中のウラン濃度は $1\mu\text{g/g}$ 程度であり、分析供試量10g程度では硝酸系カラムの分離操作のみで大部分のウランが除去され、Pu-239定量値への影響は少ない。しかし、ウラン濃度が高い試料や、分析供試量を増やした場合には、硝酸系カラムのみでは、Pu-239の測定に影響を及ぼさない量までウランを除去することができない。このため、これらについては硝酸系カラムと酢酸系カラムを用いてウランを取り除く必要がある。

酢酸系カラムでウランを取り除く方法の他に、膜脱溶媒ユニットを用いてその影響を避ける方法もある。このユニットは、超音波ネブライザーで霧化された試料をメンブランフィルターにより水分のみを取り去ってからICP-MSに送るものである。ICP-MSに入る試料は水分（水素）が含まれていないため、水素化物( $^{238}\text{UH}^+$ )の生成が抑えられるのでこの影響が現れにくい。（〔解説5〕参照）

### 2. 鉛の影響

測定溶液に鉛が多く存在する場合、鉛に起因する分子イオンが測定値に影響を及ぼすことがある。鉛10~1000 ng/mlの溶液について、 $m/z$  239, 240, 242に現れるピークの測定を行うと、測定対象の $m/z$  240と $m/z$  242（トレーサー法のために添加するPu-242）にピークが現れた。この影響は、鉛の濃度が高くなるにつれ増大した。結果を図E4-2に示す。

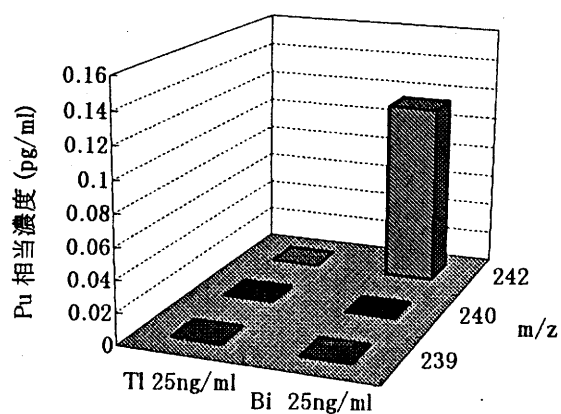
通常の土壌等を本法で分析する際には、この影響が現れるほどの鉛濃度とはならないが、鉛を非常に多く含む試料に適用する際には注意が必要である。



図E4-1 試料溶液中に残存するウランの影響 図E4-2 試料溶液中に残存する鉛の影響

### 3. 内標準法を用いて測定する場合

プルトニウムを内標準法で測定する時に用いる内部標準元素は、質量数の近いタリウムまたはビスマスが適当であると考ええる。そこで、ビスマス 25ng/mlの溶液を測定すると、 $m/z$  242に分子イオンのピーク (Pu-242として約100fg/ml相当量) を観測した。一方、タリウムについては、分析対象となるプルトニウムのいずれの $m/z$  にも影響はなかった。内部標準元素として添加したタリウム、ビスマスの影響を図E4-3に示す。



図E4-3 内部標準元素として添加したTl, Biの影響



〔解説 5〕 脱溶媒ユニットによる分子イオン( $^{238}\text{UH}^+$ ) 生成の抑制  
 ウランの水素化物による分子イオンの妨害を抑制する方法の一つとして、脱溶媒ユニットを用いる方法がある。この方法は、霧化された試料の溶媒のみを多孔質メンブランフィルターで除去した後、ICP-MSに送るものである。この場合、試料には水分が含まれていないため、試料中に存在するウランは水素化物( $^{238}\text{UH}^+$ ) をほとんど生成しない。そこで、この装置を用いて  $^{238}\text{UH}^+$  生成抑制効果について検討を行った。実験は、CETAC社製超音波ネブライザー( U-5000AT<sup>+</sup>) 単独と脱溶媒ユニットを併用した装置 (U-6000AT<sup>+</sup>) の両方について行い、その有効性を比較した。

#### 1. 条件設定

脱溶媒ユニットを併用すると、プラズマに導入される試料はほとんど水分を含んでいないため、超音波ネブライザー単独の場合と異なってくる。このための条件設定について検討を行った。

検討の結果、設定が大きく変わる項目はキャリアガスと補助ガスの流量であった。これは、プラズマ中で最もイオン化率が良くなる位置が微妙に変化するためである。キャリアガスの流量を、超音波ネブライザー単独の場合の 1.0 L/minよりも大きい 1.2 L/minに設定し、補助ガスの流量を 0.3 L/minから 0.5 L/minに変更することで感度が最大となった。その他の条件は感度あまり影響をおよぼさなかった。

多孔質メンブランフィルターに通すためのスウィープガスの流量（仕様書の推奨は1.4 ～ 2.4 L/min）は、 2.4 L/minで最大の感度を示した。表E5-1に本検討の設定条件を示す。

表E5-1 超音波ネブライザー，脱溶媒ユニット併用の時の設定条件

ICP-MS（日本電子, JMS-PLASMAX2）		ネブライザー(CETAC, U-6000AT <sup>+</sup> )	
周波数	40.68 MHz	試料導入量	1.8 ml/min
RF出力	1.2 kW	脱溶媒加熱温度	160 °C
トーチ位置	4.5 mm	スウィープガス流量	2.4 L/min
プラズマガス流量	14 L/min		
補助ガス流量	0.5 L/min		
キャリアガス流量	1.2 L/min		
分解能( $\text{amu}^{-1}$ )	500		
検出器印加電圧	2000 V		
測定 $m/z$	239, 240, 242		
積分時間	60 sec		
測定回数	3 回		

## 2. 分子イオン $^{238}\text{UH}^+$ 生成の抑制

ウラン濃度 0~10 ng/mlの硝酸(1mol/L)溶液について m/z 239の測定を行ったところ、ウラン濃度 10ng/mlの溶液において  $^{238}\text{UH}^+$ の影響を認めた。また、Pu-239 20 fg/ml

(Pu-239の検出下限値の2倍の濃度)の溶液にウランを添加して測定すると、ウラン濃度 10ng/mlにおいて測定値の再現性がなくなった。これは、ウランのテーリング(裾引き)によりピークの境界が不明確になったことに起因すると考える。試料溶液中のウラン濃度が高い場合は、 $^{238}\text{UH}^+$ の生成の他にウランのテーリングも考慮にいれる必要がある。

実試料において、硝酸系陰イオン交換カラム分離後の溶液(25ml定容)中のウラン濃度は1ng/ml以下となるので、脱溶媒ユニットを併用することで  $^{238}\text{UH}^+$ の影響のない測定が可能となり(図B5-1に示す)、10fg/mlの検出下限値が十分確保できた。

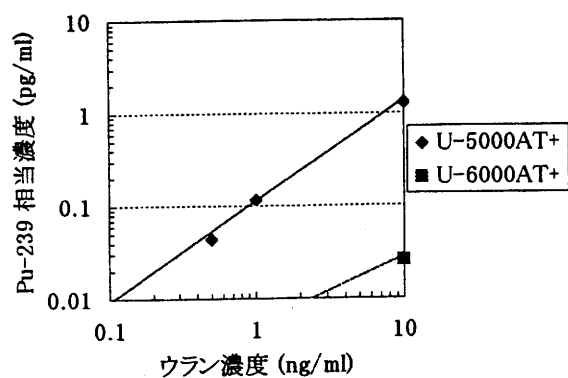
## 3. メモリー効果と洗浄時間

脱溶媒ユニットを併用した場合には、メンブランフィルターにプルトニウムが保持され、メモリー効果を生ずる可能性がある。このため、測定後の洗浄時間について検討を行った。

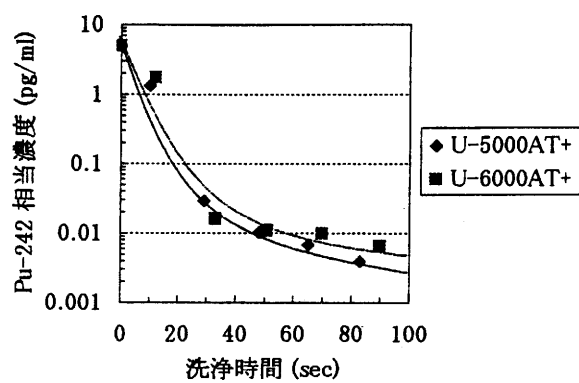
残存濃度を測定するため、Pu-242を0.03Bq含む硝酸(1mol/L)溶液25ml(回収率 100%相当, 約4pg/ml)を測定した後、硝酸(1mol/L)で洗浄し、洗浄溶液がプラズマに到達した時から20秒間隔で m/z 242について測定を行った。洗浄溶液中の Pu-242 濃度を図B5-2に示す。

脱溶媒ユニットを用いない場合は、洗浄溶液のPu-242濃度が 10fg/ml以下となるには50秒程度を要する。脱溶媒ユニットを用いた場合でも要する時間は60秒とそれほど差はなかった。このことから、試料の測定終了後90秒程度洗浄すれば、前測定試料のメモリー効果はなくなると判断した。

なお、脱溶媒ユニットは、試料を導入するごとに塩類等が蓄積していくので、定期的に内部を清掃する必要がある。



図E5-1 Pu-239 への共存ウランの影響

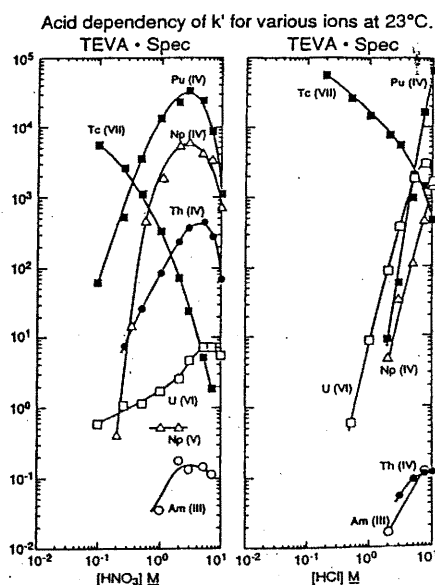


図E5-2 洗浄時間と洗浄溶液のPu-242濃度

## 〔解説 6〕 フローインジェクションシステムのプルトニウム分析 への適用

フローインジェクションシステム（以下、FIと記す）とは、試料の分離濃縮とICP-MSへの導入を自動化して行うことのできる装置である。極少量の樹脂を入れたカラムを用いて、試料溶液の導入から化学分離およびICP-MSへの導入まで、一連の分析の迅速化を図ることができる。本検討では、酢酸系ミニカラムによるウランの除去操作の代わりにこの装置を用い、さらに溶離液をICP-MSへ直接の導入を自動化することにより分析時間を短縮することを目的とした。

日立製作所製フローインジェクション試料前処理システムを用い、陰イオン交換樹脂はIV価のプルトニウムイオン等の分離に使用される Elchrom Industries 社の TEVA Resin を用いた。TEVA Resin－鉍酸系における諸元素の酸濃度依存性を図E6-1に示す。Pu<sup>4+</sup>は 1～8mol/Lの硝酸溶液からは樹脂に強く吸着し、1mol/L以下の低濃度硝酸や塩酸では吸着されにくい。この樹脂の特性を生かして、ウランからプルトニウムを分離するための溶離液の種類や流量等について検討した。



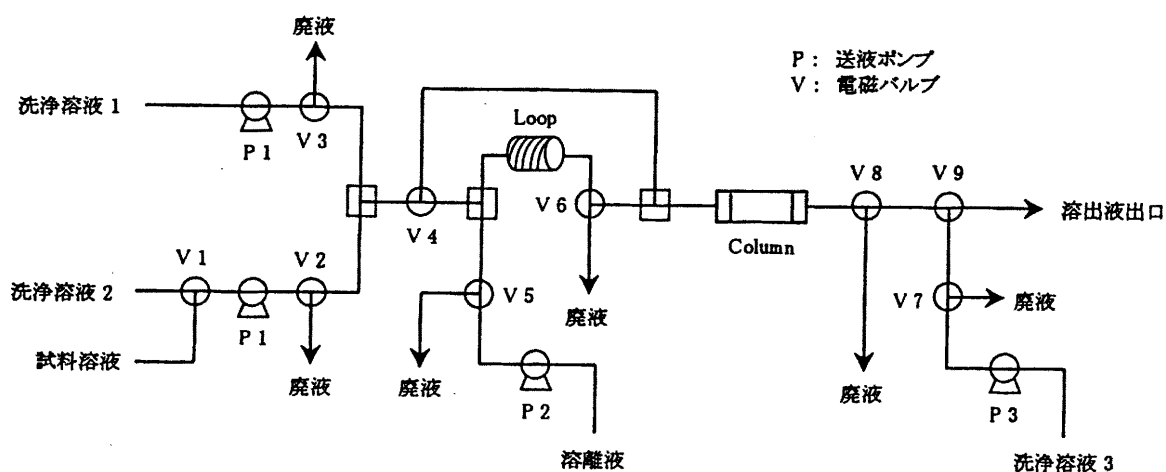
図E6-1 TEVA Resin－鉍酸系における諸元素の挙動

### 1. プルトニウムの分離を目的としたフローインジェクションシステム

#### (1) 概要

本システムの概略図を図E6-2に示す。必要な溶液は、試料溶液と同じ酸濃度の洗浄溶液と、プルトニウムを溶離するための溶離液である。これらの溶液は、プログラム

により制御された電磁バルブと一定流量の送液ポンプを用いて、経路に自動的に送られる。経路の途中にあるループは、溶離液のバッファである。陰イオン交換樹脂カラム（3mmφ×10mm）には、TEVA Resin を約0.07ml充填した。



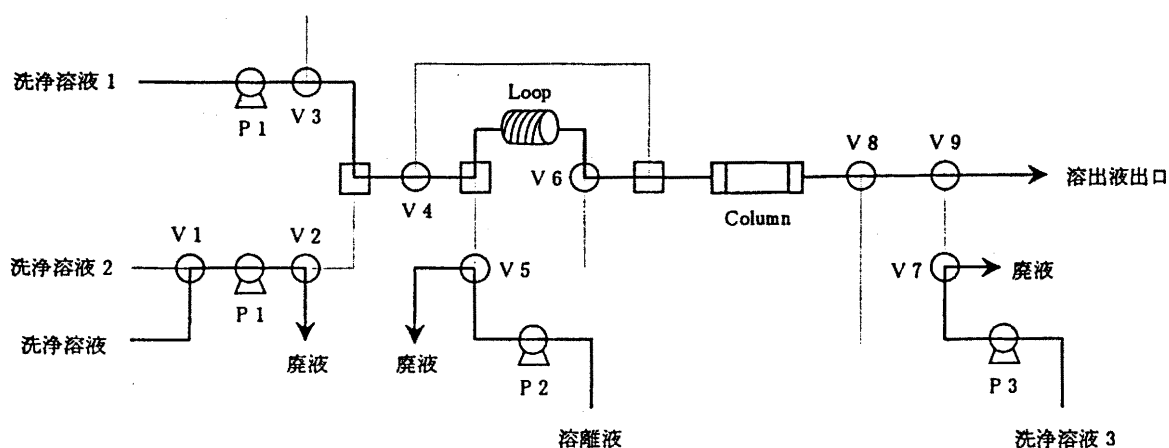
図E6-2 フローインジェクション試料前処理システムの概略図

## (2) プルトニウムの分離濃縮システム

プルトニウムを分離・濃縮するためのステップを以下に示す。各ステップは、プログラムの設定で自動的に進行する。なお、ステップ名の脇には設定変更可能な時間を記した。

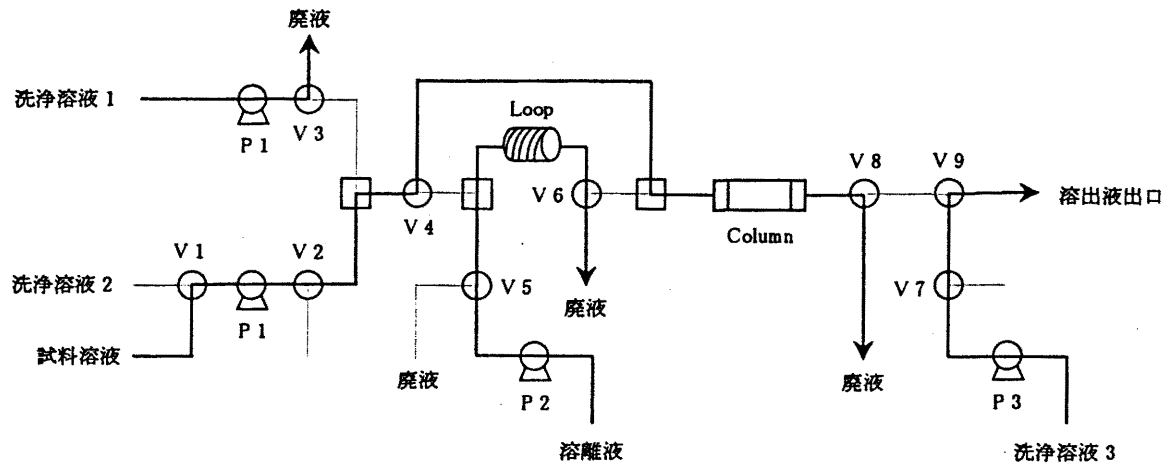
### Step 1. カラムのコンディショニング（1分：固定）

試料溶液を流す前に、経路の洗浄と、カラムのコンディショニングのために洗浄溶液を流す。（試料溶液を流す経路にも同様に洗浄溶液を流す）



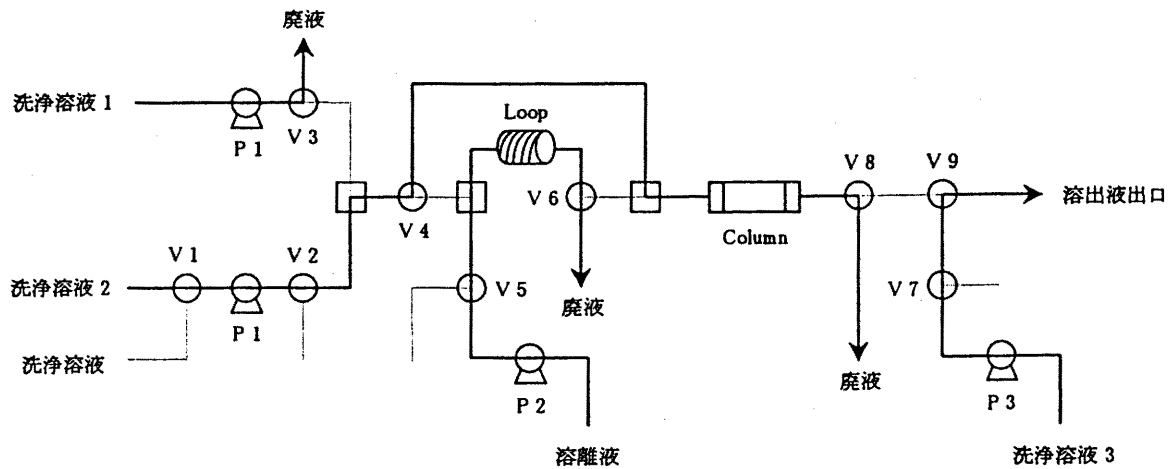
Step 2. 試料の導入（1分～15分：1分単位で可変）

IV 価に調整したプルトニウムを含む試料溶液が経路に流れ、 $\text{Pu}^{4+}$  はカラムに吸着する。このときから、ループには溶離液が流れる。



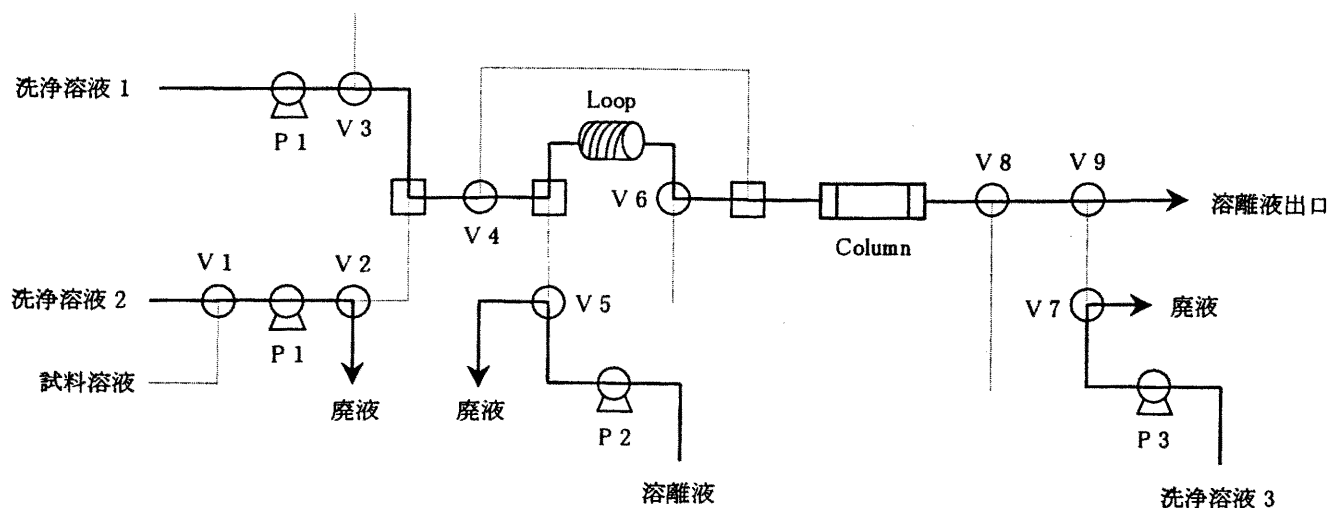
Step 3. カラムの洗浄（0.5分～3.5分：0.5分単位で可変）

カラムには、試料溶液に代わり洗浄溶液が流れ、ウラン等が除去される。



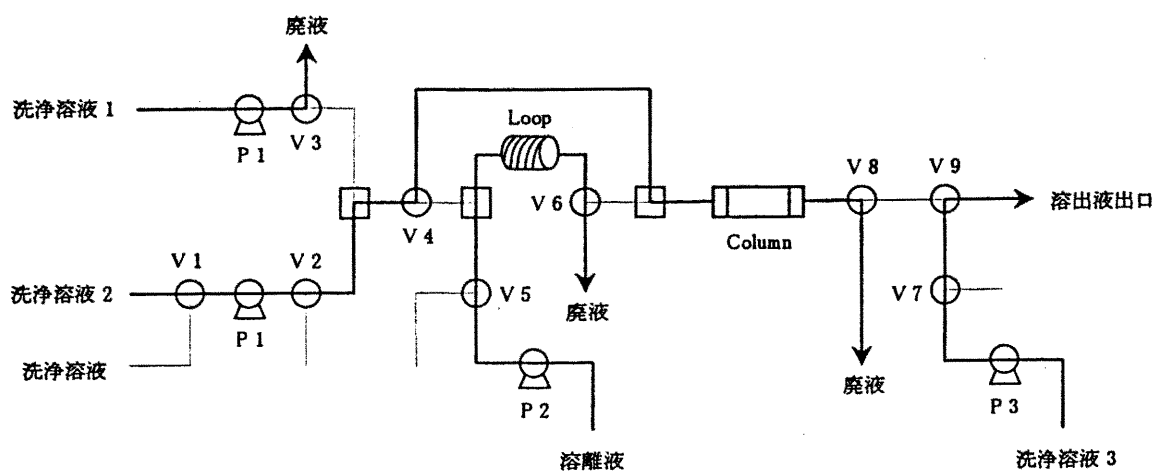
#### Step 4. プルトニウムの溶離（1分）

ループに満たされた溶離液をカラムに流し、プルトニウムを溶離する。



#### Step 5. 経路の洗浄（0.5分：固定）

次の試料導入のために経路を洗浄する。V9から溶出液出口間の溶離液も排出する。



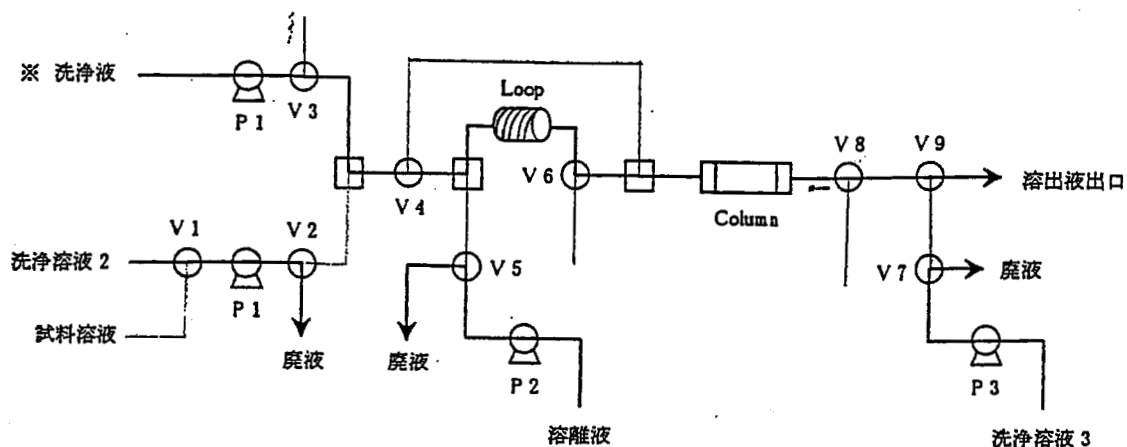
#### Step 6. カラム中に残留したプルトニウムの溶離・洗浄

プルトニウムを多く含む試料からのクロスコンタミネーションを防ぐため、カラム中に残留している可能性があるプルトニウムを溶離するための操作である。

洗浄溶液 1 の導入口から溶離液を 1 分間導入し、プルトニウムを排出する。その後、1.5分以上ループ内に洗浄溶液 1 を流す。

次の試料がある場合には Step 1. へ戻る。

1 サイクルの所要時間は、設定により 1 試料あたり 6.5～20.5 分である。



※ 洗浄溶液（溶離液 1分以上、硝酸（1～3mol/l）1.5分以上）

## 2. 試料溶液及び洗浄溶液の硝酸濃度と導入量

### (1) 試料溶液及び洗浄溶液の硝酸濃度

プルトニウムを分離・洗浄する際の硝酸濃度について検討を行った。

模擬試料としてPu-242を0.03Bq添加した試料を用い、Elchrom社の抽出容量データ（図B6-1）からプルトニウム分配比 $K'$ が大きい硝酸濃度（1, 2, 3mol/L）について行った。なお、溶離液は塩酸（0.5mol/L）<sup>1)</sup>を用いた。

溶離液中のプルトニウム量は、分配比データ（図B6-1）と同様に、硝酸濃度とともに高くなり、硝酸濃度1mol/Lの回収量は50%、2mol/Lで60%、3mol/Lでは60～65%となった。

2mol/Lと3mol/Lの硝酸で回収量に大きな差がないことから、以後の検討には、試料溶液及び洗浄溶液共にの硝酸（2mol/L）を用いることとした。

### (2) 試料の導入時間（液量）

送液ポンプの流量は1.8ml/minで固定してあるため、時間あたりの導入量は決まってくる。また、短い導入時間を想定して試料溶液を10mlとした。本迅速分析法はICP-MSで測定後、残った溶液について $\alpha$ 線スペクトロメトリーでPu-238を定量することになっている。これを考慮して、試料溶液を4分間導入することとした。

導入量：1.8ml/min × 4分 = 7.2ml（全体量の72%）

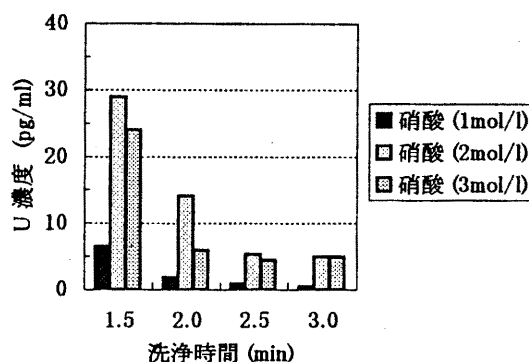
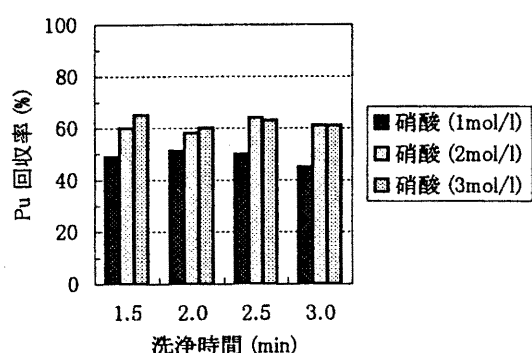
### (3) カラムの洗浄時間（洗浄溶液量）

カラムからウランを除去するために必要な洗浄溶液液量を調べるため、洗浄時間を変えた場合について、溶離液中のウランの残存量とプルトニウムの回収率を測定した。



模擬試料としてPu-242を0.03Bq、トリウムおよびウラン25ng添加した硝酸(2mol/L)溶液10mlを用いた。得たプルトニウム回収率の結果を図E6-3に、ウランの残留量を図E6-4に示す。

溶離液中のプルトニウムの回収率は、洗浄時間と関係なく一定であり、ウランについては、試料導入と洗浄初期の段階でほとんどが排出され、洗浄時間 2.5分では水素化物の分子イオンがプルトニウムの測定値に影響を与える濃度以下の 10pg/ml となった。



図E6-3 洗浄時間とPu回収率の関係

図E6-4 洗浄時間とウラン残留量の関係

### 3. 溶離液

#### (1) 塩酸(0.5mol/L)溶離液中の鉛の影響

これまでの検討には溶離液として塩酸(0.5mol/L)を用いてきた。しかし、溶離液をそのままICP-MSに導入することから、溶液中に鉛が含まれている場合は鉛と塩化物イオンに起因する分子イオンのプルトニウム測定値への影響が懸念される。

そこで、塩酸(0.5mol/L)溶液中の鉛がプルトニウム測定値におよぼす影響を調べるため、鉛を 0.1~100ng/ml 含む溶液をICP-MSでプルトニウムの測定を行った。得た結果を図E6-5に示す。鉛を0.5ng/ml含んでいるとm/z 242 にピークが現れ始め、100ng/mlではPu-242相当量で1pg/mlを示した。このピークは  $^{207}\text{Pb}^{35}\text{Cl}^+$  によるものと考えられる。また、m/z 239 においても、100ng/mlでPu-239相当量で0.1pg/mlを示した。これは  $^{204}\text{Pb}^{35}\text{Cl}^+$  によると考えられる。このように、塩酸溶液において鉛が多く含まれている場合には、分子イオンの影響が顕著になる。

## (2) 溶離液に含まれる鉛量

鉛がプルトニウムの測定に影響を及ぼすことから、鉛  $2.5\mu\text{g}$  (土壌試料を想定した量) を含む硝酸( $2\text{mol/L}$ )溶液を調製し、分離後の溶離液中の鉛を定量したところ、 $1\text{ng/ml}$ 残存していた。この量はPu-242の測定値に影響を与える量である。

## (3) 溶離液の種類

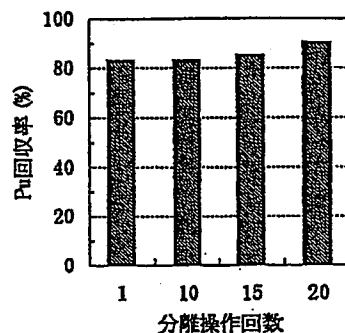
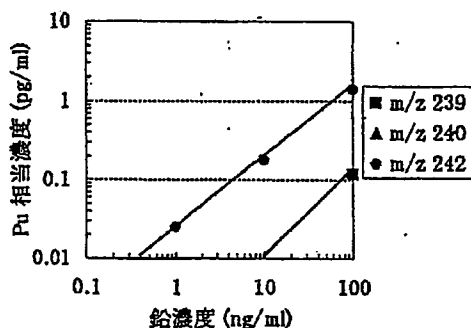
妨害が鉛と塩素に由来する分子イオンに起因することから、塩酸に代わる溶離液としてのシュウ酸アンモニウム( $0.025\text{mol/L}$ )溶液<sup>2)</sup>についての検討を行った。

この溶液について、分子イオンの影響を調べたところ、鉛に由来する分子イオンは生成せず、プルトニウム測定値に影響は認められなかった。また、プルトニウムの回収率も80%程度と塩酸( $0.5\text{mol/L}$ )を用いた時に比べて高い回収率を得た。なお、ウラン残留量は  $10\text{pg/ml}$ 程度と塩酸( $0.5\text{mol/L}$ )の時と同程度であった。

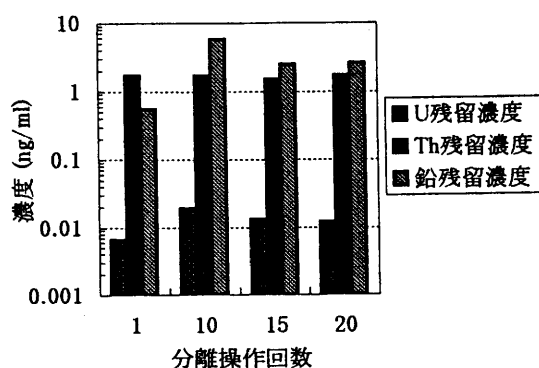
## (4) 繰り返し使用による樹脂の耐久性

フローインジェクション法は、複数の試料を短時間で続けて分析することを想定した方法である。このような場合、用いる樹脂の繰り返し使用による耐久性が問題となってくる。そこで、Pu-242  $0.03\text{Bq}$ 、鉛  $2.5\mu\text{g}$ 、トリウムおよびウランを $25\text{ng}$ 添加して硝酸( $2\text{mol/L}$ )溶液とした試料溶液について、分離操作を20回くり返し行い、プルトニウム回収率と、ウラン等の除去率を調べた。得た結果を図B6-6及びB6-7に示す。

分離操作を20回繰り返してもプルトニウムの回収率は80%以上で変動は小さく、さらに溶離液に共存するウランは $8\text{ng/ml}$ を、トリウムは $2\text{ng/ml}$ を、鉛は  $0.02\text{ng/ml}$ を超えることはなく、プルトニウム定量を妨害することがないことを確認した。



図B6-5 塩酸( $0.5\text{mol/L}$ )中の鉛のPu測定値への影響 図B6-6 分析操作回数とPu回収率の関係



図B6-7 分析操作回数とウラン等の残留濃度の関係

#### (5) 設定した分離条件

これまでの結果より、設定したフローインジェクションの分離条件を以下に示す。

試料溶液 硝酸(2mol/L) 10ml

溶離液 シュウ酸アンモニウム(0.025mol/L)

Step. 1 カラムのコンディショニング 1分

Step. 2 試料の導入 4分

Step. 3 カラムの洗浄 2.5分

Step. 4 プルトニウムの溶離 1分

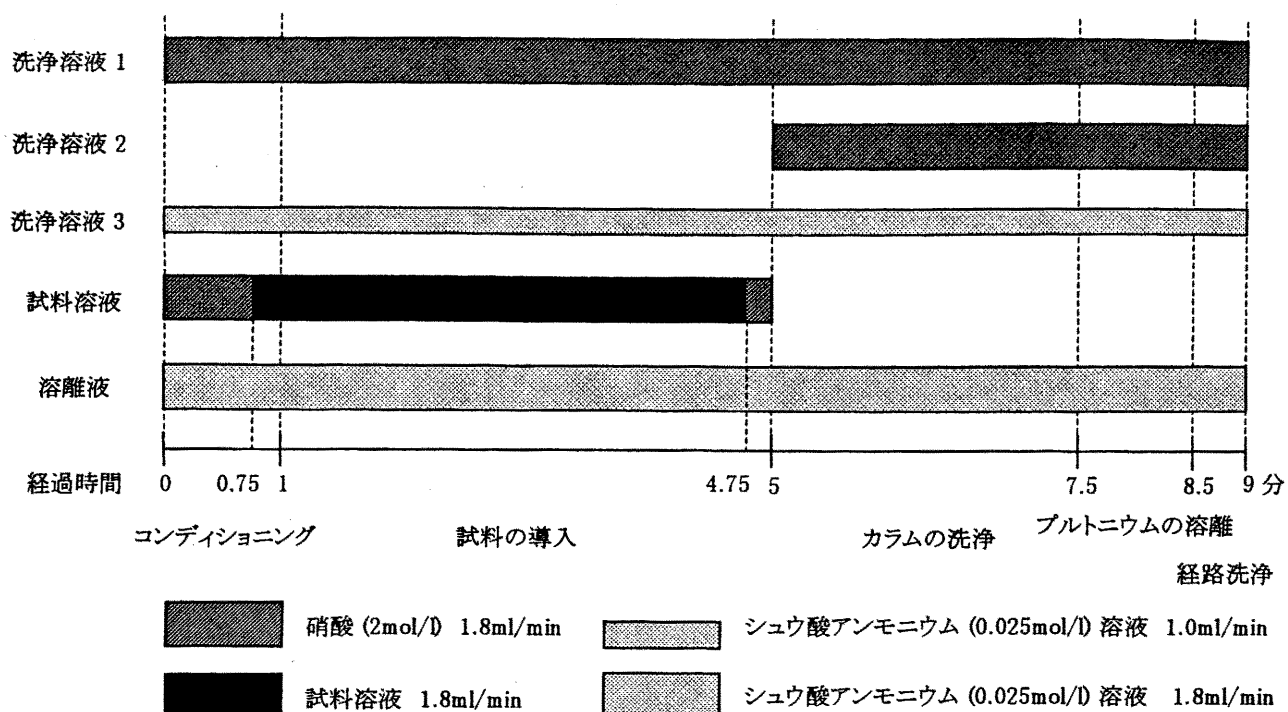
Step. 5 経路の洗浄 0.5分

この条件で、プルトニウムの分離・濃縮に要する時間は、1試料あたり9分（続けて次の試料を導入するときは、さらに2.5分以上の予備コンディショニングが必要）である。

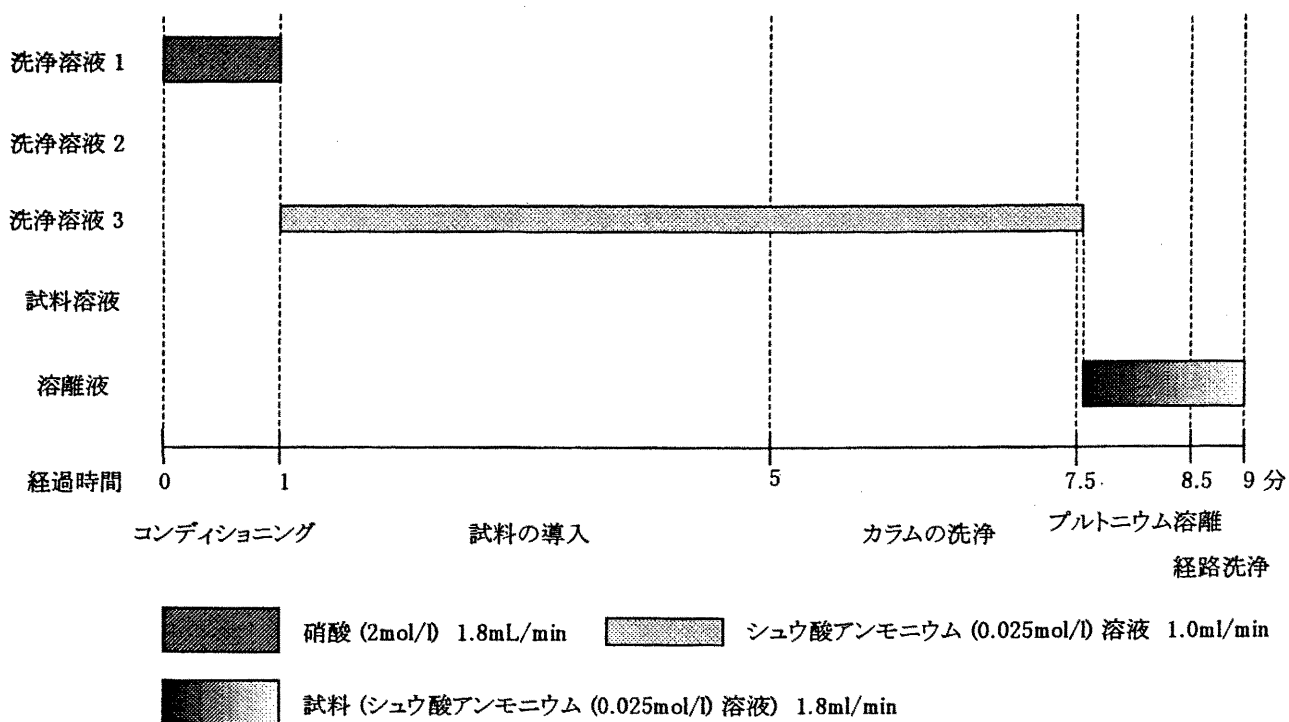
なお、装置にセットする溶液とその流れを図B6-8に、溶出液出口から溶離される溶液にを図B6-9に示した。

#### (6) ICP-MSとの接続

フローインジェクション法を用いる大きな利点は、分離濃縮した試料を自動的にICP-MSに送り、連続的にプルトニウムを測定できることある。本検討においても、溶離液を直接超音波ネブライザーに送り、ICP-MSで測定することを考慮し、溶離液の流量を1.8ml/minと、超音波ネブライザーへの最適な試料導入量とした。



図E6-8 FI に導入する溶液

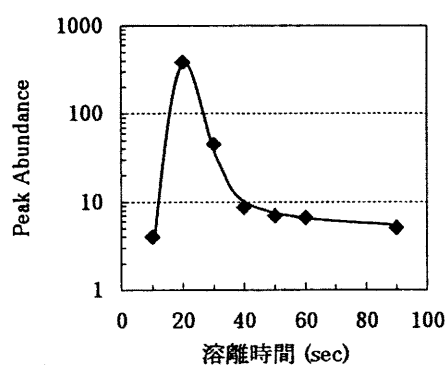


図E6-9溶出液出口から排出される溶液

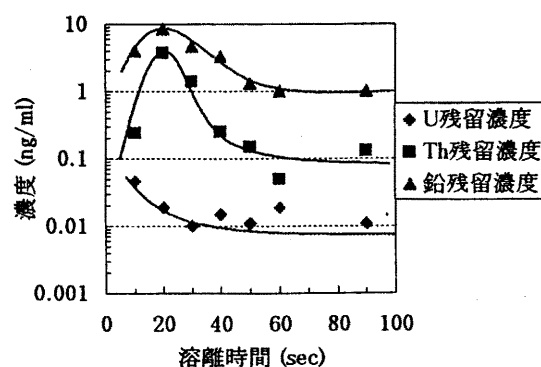
溶離液中のプルトニウムを測定して求めた溶離曲線を図E6-10 に示す。プルトニウムの溶離量は、溶離開始から20秒後に最大となり、その後はなだらかに減少した。また、ウランや鉛による分子イオンの生成については、図E6-11 に示すようにプルトニ

ウムのピークと連動してウラン、鉛は20秒付近で最大量となるが、測定値に影響を与えるほどの分子イオンを生成する濃度にはならなかった。

プルトニウムの定量において $m/z$  239, 240, 242 の3マスの測定が必要である。四重極型ICP-MSでは、四重極にかかる電圧を変化させてマス軸を切り換える。この3マスを1マスあたり0.001秒でスキャンすると一周期ほぼ0.003秒で済み、1秒間に300回以上のスキャンができる。これは、3マスをほぼ同時に測定していることと同程度であり、このシステムを適用することでの問題はない。一方、二重収束（高分解能）型の場合1マスのスキャンに0.5秒、磁場の切換に0.05秒を要することから、一周期で1.65秒となる。したがって、1マスについて測定終了後、次の測定開始は1.15秒後となる。このように測定できない時間ができることから、フローインジェクションシステムでシャープなピークをもって溶離されたプルトニウムを二重収束（高分解能）型ICP-MS測定するには適していないと判断した。



図E6-10 プルトニウム溶離曲線



図E6-11 ウラン、トリウム及び鉛の溶離曲線

#### 参考文献

- 1) E.P. Horwits, M.L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S.L. Maxwell, III and M.R. Nelson; *Anal. Chim. Acta*, 310(1995)63.
- 2) M. Hollenbach, J. Grohs, M. Kroft, and S. Mamich; Applications of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry to Radionuclide Determinations, ASTM STP 1291, R. W. Morrow and J. S. Crain, Eds.; American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 1995, pp. 99-115.

〔解説 7〕 分析試料に含まれるPu-242の分析結果への影響

環境試料中にはPu-242が殆ど含まれていない。しかし、再処理施設の火災等の事故の際には、施設内のPu-242が周辺環境に飛散することが想定される。

本法は、Pu-242を一定量添加するトレーサー法を用いていることから、試料中に含まれるPu-242はプルトニウムの分析結果に影響をおよぼす。

その影響の度合は、試料中のPu-242量により異なるが、本法におけるPu-242の添加量(0.03Bq)と使用済み燃料のプルトニウム同位体の平均的組成比(Pu-239/Pu-242 放射能比: 200 ~300, 表E7-1及びE7-2参照)から判断すると、Pu-239の分析結果が試料当たり0.3 Bq以下においては分析結果への影響は10%以下となる。しかし、Pu-239量が試料当たり0.3 Bq以上の結果となった試料については、分析供試量を減らすか、Pu-242の添加量を増やすか、あるいはPu-236を併用する等の措置を行って再度分析する必要がある。

表E7-1 ウラン燃料装荷熱中性子炉での生成プルトニウムの平均同位体組成

炉型式	平均燃料 燃焼度 (MWd/t)	排出時* のPu同位体存在比 (パーセント)					$^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$	
		$^{238}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}$	原子数比	放射能比
マグナックス	3000	0.1	80.0	16.9	2.7	0.3	270	4200
	5000	*	68.5	25.0	5.3	1.2	57	900
CANDU	7500	*	66.6	26.6	5.3	1.5	44	700
AGR	18000	0.6	53.7	30.8	9.9	5.0	11	170
BWR	27500	2.6	59.8	23.7	10.6	3.3	18	290
	30400	*	56.8	23.8	14.3	5.1	11	180
PWR	33000	1.5	56.2	23.6	13.8	4.9	11	180

\* : 情報入手せず。

\* : 炉より取り出した時点

出典：原子力の技術，第3巻，核燃料サイクル上，  
W. マーシャル編，内藤奎爾監訳，筑摩書房(1987)

表E7-2 PWRの燃焼度の違いによるプルトニウム同位体の生成比

燃焼度 (MWd/t)	$^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$		$^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$		$^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$	
	原子数比	放射能比	原子数比	放射能比	原子数比	放射能比
7700	320	5000	40	2300	8.0	2.2
15000	54	850	13	720	4.3	1.8
23000	21	330	6.6	380	3.1	0.86
31000	11	180	5.1	290	2.3	0.62
38000	7.4	120	3.6	210	2.1	0.57

初期濃縮度：3.2%

〔解説 8〕 プルトニウム同位体比について

原子炉内でのプルトニウムの生成とその同位体組成の変化について簡単に述べる。U 燃料を燃やすことにより原子炉内で  $^{238}\text{U}$  に中性子があたり捕獲され以下に示す反応を経て  $^{239}\text{Pu}$  が作られる。



さらに、 $^{239}\text{Pu}$  に中性子が捕獲されることで  $^{240}\text{Pu}$  が生成され、時間とともに  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比が増加する。その結果、同一の炉で同じ組成の燃料を燃やした場合、燃焼度が高い方が  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比が高い。（解説 7 の表-E7-2 を参照）

なお、Pu の同位体組成は原子炉のタイプや燃料の種類によっても異なる\*1。このように、Pu の同位体組成はその起源により特徴づけられる。すなわち、環境中の Pu 濃度を測るだけでなく同位体比も調べることにより、もしも異常値が出た場合の汚染源の特定にも役立つことが期待される。

表 E8-1 炉型別プルトニウム同位体存在比（重量比%）\*1

同位体	BWR	PWR	GCR	FBR
$^{238}\text{Pu}$	1.7	2	0.05	0.03
$^{239}\text{Pu}$	52	63	81	74
$^{240}\text{Pu}$	28	19	16	23
$^{241}\text{Pu}$	12	12	3	3
$^{242}\text{Pu}$	6	4	0.3	0.5

次に、環境試料中の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比について述べる。表 E8-2 に様々な試料中の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比（原子比で表す）に関する分析データをまとめる（文献：1）～ 6））。

表に示したフォールアウトの平均値（ $0.176 \pm 0.014$ ）は、Krey（1976）が世界の土壌 60 試料を表面電離型質量分析器を用いて測定した結果から得られた値である。また、オーストリアの土壌（IAEA-SOIL-6）は一般環境で採取されたものであり、その  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比（0.19）は上記のフォールアウトの値の範囲内にある。日本の一般環境中の表層土壌（7 試料の平均）の値も 0.17 程度であり、世界の平均値とほぼ同様である。但し、長崎市の西山地区の土壌の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比は 0.037 と非常に低い。これは、長崎に投下されたプルトニウム爆弾の同位体組成を反映している。（プルトニウム爆弾には核分裂を起こす  $^{239}\text{Pu}$  が高い割合で含まれている。）

ムルロア環礁の堆積物（IAEA-368）及びルニット島（エネヴェタック環礁）の土壌の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比は約 0.04～0.065 と非常に小さい値である。これらもプルトニウム爆弾の同位体組成に関係していると考えられる。一方、マーシャル諸島の堆積物（IAEA-367）やビキニ島で採取した土壌中の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比は約 0.3 と高い値を示す。これらは、水爆からの汚染を受けていると考えられ、同じマーシャル諸島の試料でも汚染源により同位体比の値が大きく異なることが分かる。

アイリッシュ海の堆積物（IAEA-135）と魚（IAEA-134）においては、0.21 程度の値が得られた。この値はフォールアウトの比よりも少し大きい。これはセラフィードの再処理施設で処理された使用済核燃料の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比を反映していると考えられる。その他、チェルノブイル事故で汚染された土壌試料も同表に示してあるが、約 0.4 という高い値である。これは原子炉中でのウラン燃料の燃焼度が高いことに起因すると推定される。



以上述べたことから分かるように、ICP-MS を用いることにより、従来  $\alpha$  線測定では難しかった  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比の測定が可能になり、汚染源の同定にもつながる情報が得られる\*5。

また、 $^{238}\text{Pu}$  に関しても、 $^{239}\text{Pu}$  に中性子が捕獲されることで生成されるために、原子炉内において時間とともに  $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比が増加する。そのため、本マニュアルにより  $^{239}\text{Pu}$  の濃度が高いことが確認できた場合には、文部科学省放射能測定法シリーズ 12「プルトニウム分析法」に従い、 $^{238}\text{Pu}$  を定量することでさらに詳細な調査が可能となる。環境試料中の放射能比  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  に関しては、1980 年代の三方五湖の湖底土でおよそ 0.03 から 0.04 であった\*2。

一方、 $^{241}\text{Pu}$  は、プルトニウム同位体中で唯一の  $\beta$  放射体であり、その半減期も 14.4 年と短い。また、 $^{241}\text{Pu}$  も、 $^{239}\text{Pu}$  に中性子が捕獲されることで生成されるために、原子炉内において時間とともに  $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比が増加する。環境中の  $^{241}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  の放射能比は、1980 年代の三方五湖の湖底土で 3.5 から 3.7\*3 であり、1990 年代後半の東海村の表土においては 2.3 から 2.8\*4 であった。

表 E8-2 様々な試料中の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比の測定例

	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比	$^{240+239}\text{Pu}$ 濃度 (Bq/kg)	参考文献
フォールアウトの平均値			
世界の土壌 60 試料の平均値	0.176 ± 0.014		1)
比較標準試料			
オーストリア・土壌 (IAEA-SOIL-6)	0.191 ± 0.005	1.0	2)
アイリッシュ海・堆積物 (IAEA-135)	0.211 ± 0.006	210	2)
アイリッシュ海・魚肉 (IAEA-134)	0.200 ± 0.010	15.4	2)
ムルロア環礁・堆積物 (IAEA-368)	0.040 ± 0.010	29.7	2)
マーシャル諸島・堆積物 (IAEA-367)	0.303 ± 0.007	39.5	3)
実環境試料			
日本の土壌 (茨城、青森等 7 試料の平均)	0.173 ± 0.005	1.5	4)
長崎・西山地区の土壌	0.037 ± 0.002	16.8	5)
チェルノブイルの土壌 (26km 地点)	0.408 ± 0.004	172	6)
ビキニ島の土壌 (ビキニ環礁)	0.306 ± 0.011	434	3)
ルニット島の土壌 (エネヴェタック環礁)	0.065 ± 0.004	1420	3)

注：IAEA の比較標準試料中の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比については、データが非常に少ないので IAEA の保証値は出されていない。そのため、上記の値は分析を行う上での文献値として参考になるであろう。

#### 参考文献

- 1) Krey, P. W., Hardy, E. P., Pachucki, C., Rourke, F., Coluzza, J., & Benson, W. K.: Mass isotopic composition of global fall-out plutonium in soil, *Proceedings of a Symposium on Transuranium Nuclides in the Environment*, IAEA-SM-199-39. (pp.671-678) (1976).
- 2) Muramatsu, Y., Uchida, S., Tagami, K., Yoshida, S., & Fujikawa, T.: Determination of plutonium concentration and its isotopic ratio in environmental materials by ICP-MS after separation using ion-exchange and extraction chromatography. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 859-865(1999).

- 3) Muramatsu, Y., Hamilton, T., Uchida, S., Tagami, K. and Yoshida, S.: Measurement of  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios in soils from the Marshall Islands using ICP-MS. *The Science of the Total Environment*, 278, 151-159 (2001).
  - 4) Muramatsu, Y., Yoshida, S., Tagami, K., Uchida, S. and Rühm, W.: ICP-MS analysis of environmental plutonium. *Plutonium in the Environment, Radioactivity in the Environment* (Elsevier Science), Vol. 1, 63-77 (2001).
  - 5) Muramatsu, Y., Yoshida, S. and Tanaka, A.: Determination of Pu concentration and its isotope ratio in Japanese soils by HR-ICP-MS, *Proceedings, Asia-Pacific Symposium on Radio-Chemistry (APSORC 2001, Fukuoka, Japan)*, in press (2002).
  - 6) Muramatsu, Y., Rühm, W., Yoshida, S., Tagami, K., Uchida, S. and Wirth, E.: Concentrations of  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$  and their isotopic ratios determined by ICP-MS in soils collected from the Chernobyl 30-km zone. *Environ. Sci. & Technol.*, 34, 2913-2917 (2000).
- 
- \*1 Cohen, B.: Hazards from Plutonium Toxicity, *Health Physics*, 32, 359-379 (1977)
  - \*2 金沢大学低レベル放射能実験施設研究概要・年次報告, 13, 7 (1988)
  - \*3 金沢大学低レベル放射能実験施設研究概要・年次報告, 12, 11 (1987)
  - \*4 植頭康裕, 宮河直人, 片桐裕実, 赤津康夫: 環境試料中の  $^{241}\text{Pu}$  測定法の開発, *動燃技報*, 101, 75-80 (1997)
  - \*5 村松康行, 吉田 聡: ICP-MS を用いた環境試料中の Pu, U, Th の分析 *RADIOISOTOPES*, 48, 472-487, (1999).

〔解説 9〕 本分析法の環境試料への適用結果

1. 環境試料への適用結果

本法を環境試料（大気浮遊じん、降下物、飲料水、牛乳、葉菜、土壌）に適用した結果を以下に示す。なお、土壌以外の環境試料については、プルトニウム濃度が低いことから、プルトニウム濃度既知の土壌または土壌抽出液を添加した試料についても合わせて行った。

試料名	分析 供試量 (L)	添加量		ICP-MS <sup>1)</sup>			$\alpha$ 線スペクトロメリー <sup>2)</sup>	
		$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	回収率	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{238}\text{Pu}$	$^{239+240}\text{Pu}$
大気浮遊じん	—	—	—	0.88	* ( 0.21 $\pm$ 0.15)	* ( 0.05 $\pm$ 0.02)	* (-0.1 $\pm$ 0.1)	* (-0.1 $\pm$ 0.1)
(mBq/試料)	— <sup>3)</sup>	11.7	7.7	0.97	11.5 $\pm$ 0.4	* ( 7.9 $\pm$ 0.6 )	* ( 1.1 $\pm$ 0.4)	13 $\pm$ 2
降下物	1	—	—	0.97	* ( 0.00 $\pm$ 0.04)	* ( 0.00 $\pm$ 0.06)	* (-0.1 $\pm$ 0.1)	* ( 0.0 $\pm$ 0.0)
(mBq/試料)	1 <sup>3)</sup>	11.7	7.7	0.80	12.7 $\pm$ 0.03	* ( 7.1 $\pm$ 1.0 )	* ( 0.3 $\pm$ 0.3)	17 $\pm$ 2
飲料水 A (蛇口水)	2	—	—	0.92	* ( 0.02 $\pm$ 0.05)	* ( 0.04 $\pm$ 0.12)	* ( 0.1 $\pm$ 0.1)	* ( 0.1 $\pm$ 0.1)
(mBq/L)	2 <sup>3)</sup>	5.8	3.8	0.95	5.7 $\pm$ 0.2	* ( 3.8 $\pm$ 0.6 )	* ( 0.3 $\pm$ 0.1)	* ( 5.5 $\pm$ 0.7)
飲料水 B (蛇口水)	2	—	—	0.69	* ( 0.02 $\pm$ 0.08)	* ( 0.07 $\pm$ 0.31)	—	—
(mBq/L)	2 <sup>4)</sup>	2.3	1.5	1.00	2.4 $\pm$ 0.2	* ( 1.4 $\pm$ 0.3 )	—	—

\* : 本法の分析目標値（表 1 参照）以下の値

<sup>1)</sup> : 分析結果の誤差は 3 回の繰り返し測定による標準偏差である。

<sup>2)</sup> : ICP-MS で測定後の残液（残存量約 1/3）を用いた。計測時間 80000 秒の値である。

<sup>3)</sup> : 土壌抽出液 5g 相当量 ( $^{239}\text{Pu}$  11.7mBq,  $^{240}\text{Pu}$  7.7mBq を含む) を添加した。

<sup>4)</sup> : 加熱土壌 1g ( $^{239}\text{Pu}$  2.3mBq,  $^{240}\text{Pu}$  1.5mBq を含む) と土壌抽出液 1g 相当量 ( $^{239}\text{Pu}$  2.3mBq,  $^{240}\text{Pu}$  1.5mBq を含む) を添加した。

試料名	分析 供試量	添加量		ICP-MS <sup>1)</sup>			$\alpha$ 線スペクトロメリー <sup>2)</sup>	
		<sup>239</sup> Pu	<sup>240</sup> Pu	回収率	<sup>239</sup> Pu	<sup>240</sup> Pu	<sup>238</sup> Pu	<sup>239+240</sup> Pu
牛乳 A (mBq/L)	100ml	—	—	0.94	*( 0.8 ± 1.7 )	*(-0.4 ± 1.6 )	*(-2 ± 2 )	*( 3 ± 3 )
	100ml <sup>3)</sup>	117	77	0.68	114 ± 3	*(72 ± 4 )	*(10 ± 5 )	210 ± 30
牛乳 B (mBq/L)	100ml	—	—	0.96	*( 1 ± 3 )	*( 2 ± 4 )	—	—
	100ml <sup>4)</sup>	23	15	0.54	*(33 ± 10 )	*(19 ± 13 )	—	—
葉菜 A (キャベツ) (mBq/kg)	100g	—	—	0.82	*( 0.1 ± 0.5 )	*( 0.6 ± 1.1 )	*( 1 ± 2 )	*( 0 ± 0 )
	100g <sup>3)</sup>	117	77	0.79	119 ± 2	*(67 ± 7 )	*( 2 ± 3 )	160 ± 20
葉菜 B (キャベツ) (mBq/kg)	100g	—	—	0.79	*( 0.6 ± 0.2 )	*( 7 ± 4 )	—	—
	100g <sup>4)</sup>	23	15	0.70	*(21 ± 8 )	*(12 ± 3 )	—	—
葉菜 C (ほうれん草) (mBq/kg)	100g	—	—	0.76	*( 0.8 ± 0.9 )	*( 0.2 ± 1.2 )	*(-1 ± 1 )	*( 2 ± 2 )
	100g <sup>3)</sup>	117	77	0.82	116 ± 2	*(76 ± 2 )	*( 3 ± 3 )	180 ± 20
葉菜 D (ほうれん草) (mBq/kg)	100g	—	—	0.83	*( 0.2 ± 0.6 )	*(-0.5 ± 3.9 )	—	—
	100g <sup>4)</sup>	23	15	0.80	*(25 ± 5 )	*(13 ± 4 )	—	—

\*：本法の分析目標値（表 1 参照）以下の値

<sup>1)</sup>：分析結果の誤差は 3 回の繰り返し測定による標準偏差である。

<sup>2)</sup>：ICP-MSで測定後の残液（残存量約1/3）を用いた。計測時間 80000秒の値である。

<sup>3)</sup>：土壌抽出液5g相当量(<sup>239</sup>Pu 11.7mBq, <sup>240</sup>Pu 7.7mBq を含む)を添加した。

<sup>4)</sup>：加熱土壌1g(<sup>239</sup>Pu 2.3 mBq, <sup>240</sup>Pu 1.5mBq を含む)を添加した。

試料名	分析 供試量 (g)	ICP-MS <sup>1)</sup>			$\alpha$ 線スペクトロメリー <sup>2)</sup>	
		回収率	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{238}\text{Pu}$	$^{239}+^{240}\text{Pu}$
土壌 (Bq/kg)	$10^{-3}$	0.82	$3.0 \pm 0.1$	$*(1.2 \pm 0.1)$	$*(0.11 \pm 0.05)$	$4.3 \pm 0.4$
	$10^{-3}$	0.86	$2.8 \pm 0.2$	$*(1.1 \pm 0.1)$	$*(0.20 \pm 0.06)$	$4.2 \pm 0.4$
	$10^{-3}$	0.76	$2.8 \pm 0.1$	$*(1.1 \pm 0.2)$	$*(0.18 \pm 0.06)$	$3.4 \pm 0.4$
	$10^{-3}$	0.84	$3.0 \pm 0.1$	$*(1.1 \pm 0.1)$	————	————
	$10^{-3}$	0.88	$2.9 \pm 0.2$	$*(1.2 \pm 0.2)$	————	————
	$10^{-3}$	0.80	$2.7 \pm 0.1$	$*(1.1 \pm 0.2)$	————	————
	平均	$0.83 \pm 0.04$	$2.9 \pm 0.1$	$*(1.1 \pm 0.1)$	$*(0.16 \pm 0.05)$	$4.0 \pm 0.5$

\*：本法の分析目標値（表1参照）以下の値

<sup>1)</sup>：分析結果の誤差は3回の繰り返し測定による標準偏差である。

<sup>2)</sup>：ICP-MSで測定後の残液（残存量約1/3）を用いた。計測時間 80000秒の値である。

<sup>3)</sup>：1000℃で加熱処理後分析に供した。

## 2. 標準試料への適用結果

試料名	分析 供試量 (g)	ICP-MS <sup>3)</sup>			$\alpha$ 線スペクトロメリー <sup>4)</sup>		推奨値		
		回収率	<sup>239</sup> Pu (Bq/kg)	<sup>240</sup> Pu (Bq/kg)	<sup>238</sup> Pu (Bq/kg)	<sup>239</sup> + <sup>240</sup> Pu (Bq/kg)	<sup>238</sup> Pu (Bq/kg)	<sup>239</sup> + <sup>240</sup> Pu (Bq/kg)	<sup>240</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu (原子数比)
河底土 (NIST SRM 4350b)	10 <sup>1)</sup>	0.58	*(0.28±0.02)	*(0.2 ±0.1)	————	————	————	0.51±0.03	0.105
	10 <sup>2)</sup>	0.67	*(0.32±0.05)	*(0.1 ±0.1)	————	————			
土壌 (IAEA SOIL-6)	10 <sup>1)</sup>	0.75	0.72±0.05	*(0.5 ±0.2)	————	————	————	1.04 (0.962— 1.11)	————
	10 <sup>1)</sup>	0.80	0.74±0.05	*(0.4 ±0.1)	*(0.04±0.03)	*(1.1 ±0.2)			
	10 <sup>1)</sup>	0.68	0.69±0.05	*(0.5 ±0.1)	*(0.06±0.04)	*(1.0 ±0.2)			
土壌 (NIST SRM 4353)	5g <sup>2)</sup>	0.60	7.4 ±0.4	*(1.3 ±0.1)	*(0.07±0.10)	8.8 ±1.0	0.17±0.02	8.03±0.60	0.0553

\*：本法の分析目標値（表1参照）以下の値

<sup>1)</sup>：1000℃で加熱処理後分析に供した。

<sup>2)</sup>：500℃で加熱処理後分析に供した。

<sup>3)</sup>：分析結果の誤差は3回の繰り返し測定による標準偏差である。

<sup>4)</sup>：ICP-MSで測定後の残液（残存量約1/3）を用いた。計測時間80000秒の値である。

〔解説10〕クロスチェック結果

1. クロスチェック配付試料とその調製方法

試料 : 土壌 (平成8年度 福井県奥越高原で採取した表層土壌)

前処理 : 105℃で24時間乾燥後、2mmのふるいを通し木片及び石礫等を取り除いた。

ふるい下をトップグラインダーを用いて100メッシュ以下に粉砕した後、  
Vブレンダーを用いて均一に混合し乾燥細土とした。

乾燥細土をマイクロウェーブ灰化装置を用いて、1000℃で2時間加熱後、  
乳鉢を用いて粉砕・混合して加熱土壌とした。

配付試料：乾土 10g相当分の加熱土壌をポリエチレン容器に分取し、各機関に3ボトル配付した。

2. 参加機関

金沢大学、日本原子力研究所、核燃料サイクル開発機構、日本分析センター

3. 装置及び測定条件

参加機関が用いたICP質量分析装置および測定条件を以下に示す。

分析機関	A	B	C	D
装置	JEOL JMS-PLASMAX2	YOKOGAWA HP4500	YOKOGAWA PMS-2000	JMS-PLASMAX2
超音波ネブライザー	CETAC 社製 U-5000AT <sup>+</sup>	CETAC 社製 U-5000AT <sup>+</sup>	———— (同軸型)	CETAC 社製 U-5000AT <sup>+</sup>
分解能 (amu <sup>-1</sup> )	500	————	————	500
積分時間 (sec)	60	30	70	60
測定回数 (回)	3	3	5	3

#### 4. クロスチェック結果

分析機関	分析 供試量 (g)	ICP-MS <sup>1)</sup>			$\alpha$ 線スペクトロメトリ <sup>2)</sup>	
		回収率	$^{239}\text{Pu}$ (Bq/kg)	$^{240}\text{Pu}$ (Bq/kg)	$^{238}\text{Pu}$ (Bq/kg)	$^{239}+^{240}\text{Pu}$ (Bq/kg)
A	10	—	1.7 $\pm$ 0.1	1.3 $\pm$ 0.1	—	—
	10	—	1.9 $\pm$ 0.2	0.7 $\pm$ 0.1	—	—
	10	—	1.8 $\pm$ 0.2	0.9 $\pm$ 0.2	—	—
B	10	0.91	1.9 $\pm$ 0.1	1.1 $\pm$ 0.1	—	—
	10	0.89	1.8 $\pm$ 0.1	1.1 $\pm$ 0.1	—	—
	10	0.64	1.8 $\pm$ 0.1	1.1 $\pm$ 0.1	—	—
C	10	0.71	2.2 $\pm$ 0.1	—	< 0.7 <sup>3)</sup>	2.8 $\pm$ 0.4 <sup>3)</sup>
	10	0.79	2.0 $\pm$ 0.1	—	< 0.7 <sup>3)</sup>	3.3 $\pm$ 0.5 <sup>3)</sup>
	10	0.69	2.0 $\pm$ 0.1	—	0.6 $\pm$ 0.2 <sup>3)</sup>	3.4 $\pm$ 0.5 <sup>3)</sup>
D	10	0.83	2.1 $\pm$ 0.1	1.4 $\pm$ 0.1	0.1 $\pm$ 0.1 <sup>4)</sup>	2.9 $\pm$ 0.3 <sup>4)</sup>
	10	0.95	2.0 $\pm$ 0.1	1.2 $\pm$ 0.1	0.2 $\pm$ 0.1 <sup>4)</sup>	2.9 $\pm$ 0.3 <sup>4)</sup>
	10	0.74	2.5 $\pm$ 0.1	1.4 $\pm$ 0.1	0.1 $\pm$ 0.1 <sup>4)</sup>	3.9 $\pm$ 0.4 <sup>4)</sup>
平均		0.79	2.0 $\pm$ 0.2	1.1 $\pm$ 0.2	— <sup>5)</sup>	3.2 $\pm$ 0.4

<sup>1)</sup> : 分析結果の誤差は3回の繰り返し測定による標準偏差である。

<sup>2)</sup> : ICP-MSで測定後の残液 (残存量約1/3)を用いた。

<sup>3)</sup> : 計測時間 20000秒の値である。

<sup>4)</sup> : 計測時間 80000秒の値である。

<sup>5)</sup> : 定量値の誤差が大きいため、平均値は算出しなかった。



# (付録)

## [付録1] プルトニウム同位体の核データと比放射能

表A-1-1 プルトニウム同位体の核データと比放射能

核種	半減期	壊変形式	主な放射線の種類 ・エネルギー・放出率 MeV ( % )	比放射能 Bq/g (g/Bq)	主な生成反応
$^{236}\text{Pu}$	2.851 y	$\alpha$ 100%	$\alpha$ 5.721 (27.6) 5.768 (72.4)		$^{235}\text{U}(\alpha, 3n)$ $^{236}\text{Np} \rightarrow$
$^{237}\text{Pu}$	45.3 d	EC 100% $\alpha$ 0.0033 %	$\gamma$ 0.05954( 6.4)		$^{235}\text{U}(\alpha, 2n)$ $^{237}\text{Np}(d, 2n)$
$^{238}\text{Pu}$	87.7 y	$\alpha$ 100%	$\alpha$ 5.456 (28.5) 5.499 (71.5)	$6.34 \times 10^{11}$ ( $1.58 \times 10^{-12}$ )	$^{238}\text{Np} \rightarrow$ $^{242}\text{Cm} \rightarrow$
$^{239}\text{Pu}$	$2.413 \times 10^4 \text{ y}$	$\alpha$ 100%	$\alpha$ 5.105 (11.5) 5.144 (15.1) 5.157 (73.3)	$2.30 \times 10^9$ ( $4.36 \times 10^{-10}$ )	$^{239}\text{Np} \rightarrow$
$^{240}\text{Pu}$	$6.57 \times 10^3 \text{ y}$	$\alpha$ 100%	$\alpha$ 5.124 (26.4) 5.168 (73.5)	$8.40 \times 10^8$ ( $1.19 \times 10^{-10}$ )	$^{239}\text{Pu}(n, \gamma)$
$^{241}\text{Pu}$	14.36 y	$\beta^-$ 100% $\alpha$ 0.00245%	$\beta^-$ 0.0208	$3.82 \times 10^{12}$ ( $2.62 \times 10^{-13}$ )	$^{239}\text{Pu}(n, \gamma)^2$
$^{242}\text{Pu}$	$3.76 \times 10^5 \text{ y}$	$\alpha$ 100%	$\alpha$ 4.856 (23 ) 4.901 (77 )	$1.46 \times 10^8$ ( $6.83 \times 10^{-9}$ )	$^{239}\text{Pu}(n, \gamma)^3$
$^{244}\text{Pu}$	$8.1 \times 10^7 \text{ y}$	$\alpha$ $\sim$ 100% SF $\sim$ 0.1%	$\alpha$ 4.456 (19.4) 4.589 (80.6)		$^{239}\text{Pu}(n, \gamma)^5$

SF：自発核分裂

出典：放射線データブック 地人書館(1982)

## 〔付録 2〕 プルトニウム迅速分析法の流れ図

### 1. プルトニウム迅速分析法の概略

図A-2-1 にプルトニウム迅速分析法の概略を示す。

### 2. 試料の乾燥－炭化－灰化

それぞれの試料を乾燥－炭化－灰化する条件の一例を以下に示す。

（マイクロウェーブ灰化装置：マイルストーン社製 MSL-1200 PYRO）

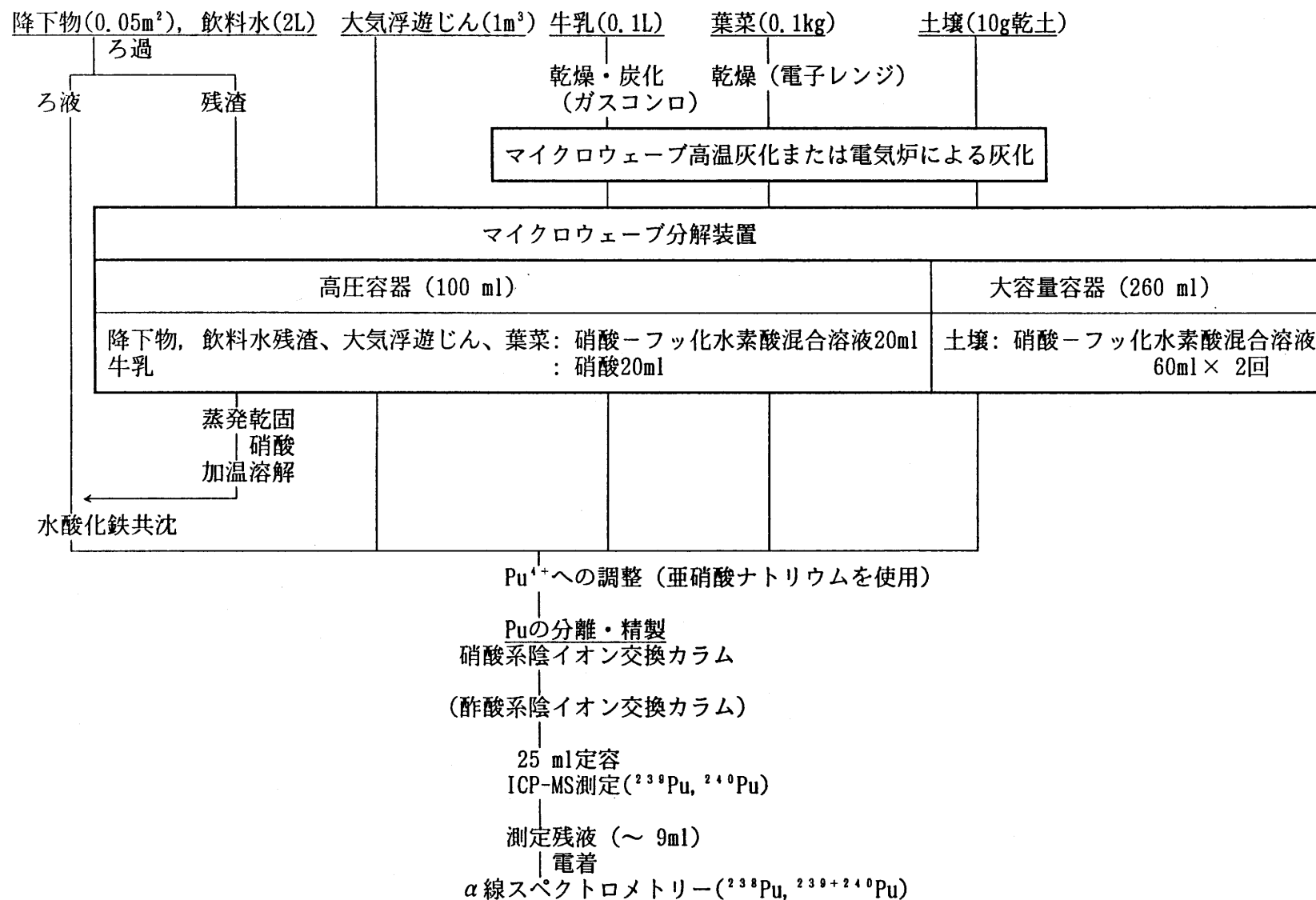
種類	供試量	乾燥・炭化	灰化		
			設定温度 (℃)	高周波出力 (W)	加熱時間 (分)
土壌	10g	————	500	500	100
牛乳	100ml	磁製皿、ガスコンロ 加熱時間：40分	250	350	60
			500	500	90
			600	500	45
葉菜	100g	電子レンジ（家庭用） 高周波出力：500W, 加熱時間：25分	250	350	60
			500	500	90
			600	500	45

### 3. マイクロウェーブ分解装置の分解条件

マイクロウェーブ分解装置を用いて、それぞれの試料を分解する条件の一例を以下に示す。（使用機器：マイルストーン社製 MSL-1200 MEGA）

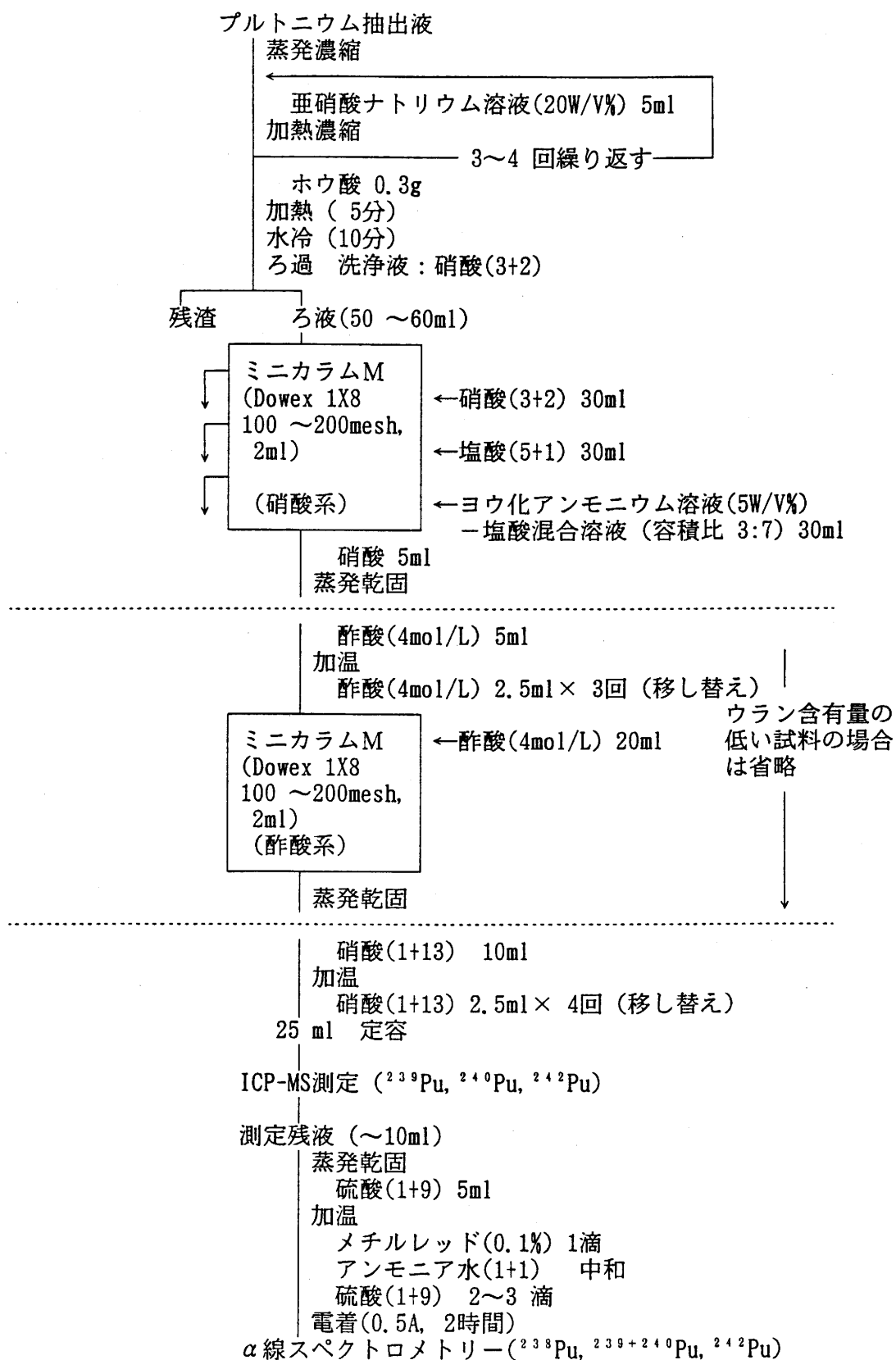
種類	分解容器	分解液	分解条件	
			(W)	(分)
大気浮遊じん	高圧分解容器 (容量： 100ml)	硝酸－フッ化水素酸 混合溶液 20ml	350 400	10 20
土壌*	大容量分解容器 (容量： 260ml)	硝酸－フッ化水素酸 混合溶液 20ml	350 400	5 25
降下物、 飲料水、葉菜	高圧分解容器 (容量： 100ml)	硝酸－フッ化水素酸 混合溶液 20ml	350 400	10 20
牛乳	高圧分解容器 (容量： 100ml)	硝酸 20ml	350 400	10 20

\*：分解後、デカンテーションにより分解液を別容器に移した後、新たに分解液を入れ、同様の条件で再度分解し、分解液を合わせる。



図A-2-1 緊急時プルトニウム分析法概略図

#### 4. プルトニウムの分離・精製



図A-2-2 緊急時プルトニウム分析流れ図(プルトニウムの分離・精製)

## 5. ICP-MS測定条件

分離・精製した試料をICP-MSでプラトニウムを測定する時の条件の一例を示す。

装置 : ICP-MS 日本電子製 JMS-PLASMAX2  
超音波ネブライザー CETAC製 U-5000AT<sup>+</sup>

測定条件 : 周波数	40.68	MHz
RFパワー	1.2	kW
プラズマガス流量	14	L/min
補助ガス流量	0.3	L/min
キャリアーガス流量	1.0	L/min
試料導入量	1.8	ml/min
分解能	500	
検出器印加電圧	2000	V
測定 m/z	239, 240, 242	
積分時間	60	sec
測定回数	3	回

### 〔付録 3〕 内標準法による ICP-MS測定（回収率の測定）

プルトニウムの回収率を求めたい場合は、ICP-MS測定溶液に内部標準<sup>1)</sup>として一定量のタリウムを添加し、Pu-242標準溶液と共に測定してPu-242の検量線から測定溶液中のPu-242濃度を求める方法がある。

#### 1. ICP-MS測定溶液の調製方法

- (1) ミニカラム分離後の溶液をホットプレート上で蒸発乾固する。
- (2) 硝酸(1+13)10mlを加え、時計皿を被せホットプレート上で加温する。
- (3) 硝酸(1+13)を用いて25mlメスフラスコに移す。
- (4) タリウム標準溶液(T1: 0.625  $\mu$ g/ml、硝酸溶液) 1 mlを加える。
- (5) 硝酸(1+13)を加えて定容とし、ICP-MS測定溶液とする。

#### 2. Pu-242標準溶液の調製方法

- (1) Pu-242 0, 10, 50, 100 mBqを各メスフラスコ（容量：50ml）に分取する。
- (2) タリウム標準溶液(T1: 0.625  $\mu$ g/ml、硝酸溶液) 1 mlを加える。
- (3) 硝酸(1+13)を加えて定容とし、ICP-MS測定標準溶液とする。

---

<sup>1)</sup> : ICP-MS測定の内部標準に用いる元素（核種）の条件を以下に示す。

- ① 測定核種の質量数が近い。
- ② 物理的及び化学的性質が測定元素に近い。
- ③ 分析試料に含まれている量が、測定において無視できる量以下である。または、分離課程で除去される。
- ④ アルゴンまたは硝酸等とプラズマ中で結合して、測定核種の質量と同じ質量の分子イオンを生成しない。

環境中のプルトニウム同位体の分析において、この条件に一致する核種はプルトニウム同位体のうち半減期の長いPu-242とPu-244があるが、Pu-242は本分析法のトレーサーとして既に使用しており、Pu-244は入手が困難である。また、放射性核種または同位体を内部標準として用いるのは一般的な方法ではない。

このため、質量数が比較的近く、天然の存在量が少なく、測定に影響する分子イオンが生成し難いタリウムを用いた。（詳細は〔解説 4〕を参照）

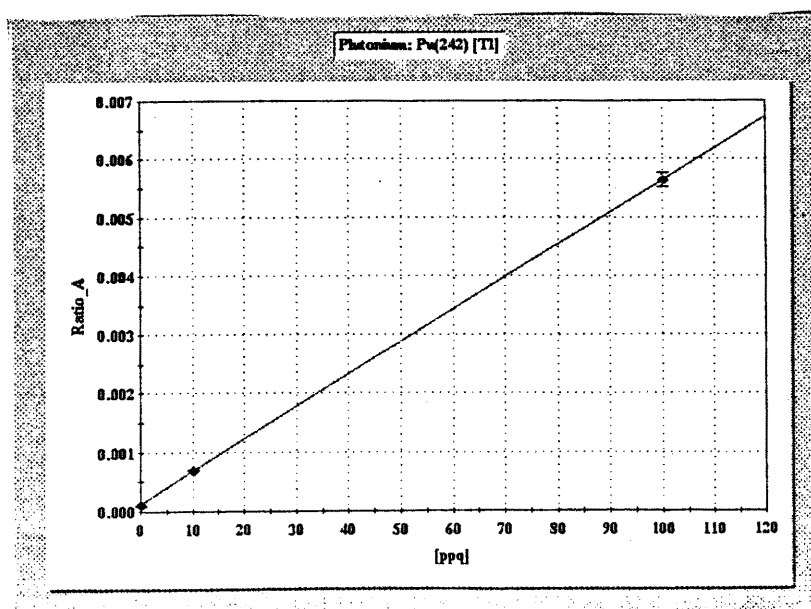
### 3. ICP-MS測定条件の一例

測定機器：日本電子製 JMS-PLASMAX2(超音波ネブライザー併用)

測定項目	m/z	印加電圧 (V)	測定時間 (秒)	繰り返し測定回数 (回)
$^{208}\text{Tl}$	208	600	10	3
$^{239}\text{Pu}$	239	2000	60	3
$^{240}\text{Pu}$	240	2000	60	3
$^{242}\text{Pu}$	242	2000	60	3

### 4. 計算方法

- (1) プルトニウムそれぞれの同位体についてタリウムとのシグナル比を求める。
- (2) 標準溶液のPu-242について、横軸にPu-242濃度 (mBq/ml→ pg/ml)、縦軸にシグナル比をプロットして検量線を作成する。(一例を図A-3-1 に示す)
- (3) 測定溶液のPu-242についてのシグナル比からPu-242濃度を読み取り、Pu-242量を求め(溶液量を乗ずる)、添加値との比から回収率を算出する。
- (4) Pu-242の検量線を用いて、Pu-239とPu-240についてのシグナル比から、Pu-242と同様にPu-242濃度(pg/ml)を読み取り、Pu-239とPu-240濃度に換算する。(239/242 または240/242 を乗ずる。)
- (5) Pu-239とPu-240量(pg)を求め、回収率及び分析供試量で除し分析試料中のPu-239とPu-240濃度(pg/kg)を算出する。
- (6) Pu-239とPu-240濃度(pg/kg等)を放射能濃度(Bq/kg)に換算する。



図A-3-1 Pu-242検量線の一例

〔付録４〕 プルトニウムの使用にあたって

本分析法において、トレーサーとして使用するプルトニウム（Pu-242等）は、原子力基本法の「核燃料物質、核原料物質、原子炉及び放射線の定義に関する政令」の中で核燃料物質として定義され、「核燃料物質、核原料物質及び原子炉規制に関する法律」により規制される。

使用にあたって、核燃料物質使用許可が必要である。また、すでに核燃料物質使用許可を得ている場合でも、ICP-MS測定等によって使用場所が拡大する際には、核燃料物質の使用に係る変更の許可が必要である。

なお、申請に関する詳細については、文部科学省科学技術・学術政策局原子力安全課原子力規制室及び文部科学省科学技術・学術政策局原子力安全課保障措置室に相談のこと。



〔付録 5〕 参考文献

- 1) Mark Hollenbach, James Grohs, Marilyn Kroft, and Stephen Mamich, Determination of  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ , and  $^{240}\text{Pu}$  in Soils by ICP-MS using Flow-Injection Preconcentration, 99-115, (1995)
- 2) S. M. Jerome, D. Smith, M. J. Woods and S. A. Woods, Metrology of Plutonium for Environmental Measurements, Appl. Radiat. Isot. Vol. 46, No. 11, Vol. 46, No. 11, 1145-1150, (1995)
- 3) P. J. Kershaw, D. S. Woodhead, M. B. Lovett and K. S. Leonard, Plutonium from European Reprocessing Operations - Its behaviour in the Marine Environment, Appl. Radiat. Isot. Vol. 46, No. 11, Vol. 46, No. 11, 1121-1134, (1995)
- 4) J. S. Crain, L. L. Smith, Y. S. Yaeger, and J. A. Alvarado, Determination of long-lived actinides in soil leachates by inductively coupled plasma-mass spectrometry, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles, Vol. 194 No. 1, 133-139, (1995)
- 5) L. L. Smith, J. S. Yaeger, E. P. Horwitz, H. Diamond, R. Chiarizia, Improved separation method for determining actinides in soil, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol. 194, No. 1, 151-156, (1995)
- 6) Remo Chiappini, Jean-Michel Taillade and Sophie Brebion, Development of a High-sensitivity inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer for Actinide Measurement in the Femtogram Range, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol. 11, 497-503, (1996)
- 7) 加藤尚之、高松信樹、今橋正征、相川嘉正, ICP-MS法による温鉱泉水および岩石中の微量元素の定量, 温泉科学, 47巻、第2号, 45-55, (1997)
- 8) James Cizdzej, Vernon Hodge, and Scott Faller, Resolving Nevada test site and global fallout plutonium in attic dust and soils using  $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$  activity ratios, Personal communication, Kelley, J., Pacific Northwest Laboratories, Richland, WA 99352, 99352, 67-75, (1998)
- 9) Egorov, J. W. Grate, J. Ruzicka, Automation of radiochemical analysis by flow injection techniques: Am-Pu separation using TRU-resin sorbent extraction column, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 234, No. 1-2, 231-235, (1998)
- 10) James V. Cizdziel, Vernon F. Hodge, Scott H. Faller, Plutonium anomalies in attic dust and soils at locations surrounding the Nevada test site, Chemosphere Chem. Biol. Toxicol. Relat. Environ. Probl., Vol. 37 No. 6, 1157-1168, (1998)
- 11) J. Herrmann, H. Nies and I. Goroncy, Plutonium in the deep layers of the Norwegian and Greenland seas, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 75 No. 1-4, 237-245, (1998)
- 12) Stefan Sturub, Henning Dahlgaard and Steffen Chen Nielsen, High resolution inductively coupled plasma mass spectrometry for the trace determination of plutonium isotopes and isotope ratios in environmental samples, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13, 1321-1326, (1998)
- 13) Ahmed E. Eroglu, Cameron W. McLeod, Kinson S. Leonard, David McCubbin, Determination of plutonium in seawater using co-precipitation and inductively coupled plasma mass spectrometry with ultrasonic nebulisation, Spectrochimica Acta Part B, B 53, 1221-1233, (1998)
- 14) A. B. MacKenzie, G. T. Cook, P. McDonald & S. R. Jones, The influence of Mixing

- Timescales and Re-dissolution Processes on the Distribution of Radionuclides in Northeast Irish Sea Sediments, *J. Environ. Radioactivity*, Vol.39, No.1, pp.35-53 (1998)
- 15) C. Apostolidis, R. molinet, P. Richir, M. Ougier and K. Mayer, Development and Validation of a Simple, Rapid and Robust Method for the Chemical Separation of Uranium and plutonium, *Radiochim. Acta*, 83, 21-25, (1998)
  - 16) Y. Manara and A. Kudo, Probability of production of Mobile Plutonium in Environments of Soil and Sediment, *Radiochim. Acta*, 82, 399-404, (1998)
  - 17) G. L. Silver, Temperature and pentavalent plutonium, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol.230, No.1-2, 289, (1998)
  - 18) N. Lu, K. S. Kung, C. F. V. Mason, J. R. Triay, C. R. Cotter, A. J. Pappas, and M. E. G. Pappas, Removal of Plutonium-239 and Americium-241 from Rocky Flats Soil by Leaching, *Environmental science & Technology*, Vol.32, No.3, 370-374, (1998)
  - 19) M. Ollui Mboulou, C. Hurtgen, K. Hofkens & C. Vandecasteele, Vertical Distributions in the Kapachi Soil of the Plutonium Isotopes ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239,240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ), of  $^{241}\text{Am}$  and of  $^{243,244}\text{Cm}$ , Eight Years After the Chernobyl Accident, *J. Environ. Radioactivity*, Vol.39, No.3, 231-237, (1998)
  - 20) Jia Guogana, C. Testa, D. Desideri, F. Guerra, C. Roselli, Sequential separation and determination of plutonium, americium-241 and strontium-90 in soils and sediments, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol.230, No.1-2, 21-27, (1998)
  - 21) H. Rameback, M. Skalberg, Separation of neptunium, plutonium, americium and curium from uranium with di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (HDEHP) for radiometric and ICP-MS analysis., *Journal of Radioanalytical and Chemistry*, Vol.235, No.1-2, 229-233, (1998)
  - 22) Ian Croudace, Phillip Warwick, Rex Taylar, Stephen Dee, Rapid procedure for plutonium and uranium determination in soils using a borate fusion followed by ion-exchange and extraction chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 371, 217-225, (1998)
  - 23) 村松康行, 環境試料中の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比の測定とそれが意味するもの, *JAERI-Conf 99-001*, 4-11, (1999)
  - 24) 村松康行, 吉田聡, ICP-MS を用いた環境試料中のPu, U, Th の分析, *Radioisotopes*, 48, 472-487, (1999)
  - 25) R. S. Sidhu and P. Hoff, Rapid Determination of Environmental Plutonium in Large Water Samples by Means of Manganese Dioxide Co-Precipitation and Extraction Chromatographic Separation, *Radiochim. Acta* 84, 1999, 84, 89-93, (1999)

本分析法の制定に関する調査検討、及び本マニュアルの作成は、下記の方々のご協力を  
得て行いました。ご尽力に対し深く御礼申し上げます。

上野 馨	元金沢大学
石黒 秀治	(財) 原子力研究バックエンド推進センター
磯貝 啓介	(財) 日本分析センター
猪俣 一朗	日本原燃株式会社
今村 博香	鹿児島県
岩島 清	(株) 環境管理センター、放射線審議会測定部会長
植頭 康裕	核燃料サイクル開発機構
加藤 正平	日本原子力研究所
岸本 武士	(財) 日本分析センター
小泉 彰	放射線医学総合研究所
小村 和久	金沢大学
佐藤 兼章	(財) 日本分析センター
真田 哲也	(財) 日本分析センター
白石 文夫	元立教大学
殿内 重政	新潟県
中村 吉秀	(社) 日本アイソトープ協会
橋本 和子	茨城県
樋口 英雄	(財) 日本分析センター
福嶋 浩人	(財) 日本分析センター
村上 博幸	日本原子力研究所
村松 康行	放射線医学総合研究所
森田 重光	動力炉・核燃料開発事業団
森本 隆夫	(財) 日本分析センター
山崎 慎一	東北大学
山本 政儀	金沢大学

(敬称略・五十音順)

(所属は、ご協力を頂いた時点における所属機関名を記した。)

## 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14年 7月 (2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14年 7月 (2訂)
15. 緊急時における放射性ヨウ素測定法	平成14年 7月 (1訂)
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 $\gamma$ 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 $\gamma$ 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 $\gamma$ 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
26. ヨウ素-129分析法	平成 8年 3月
27. 蛍光ガラス線量計を用いた環境 $\gamma$ 線量測定法	平成14年 7月
28. 環境試料中プルトニウム迅速分析法	平成14年 7月

## 環境試料中プルトニウム迅速分析法

平成14年 7月31日 第1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 ( 0 4 3 ) 4 2 3 - 5 3 2 5 (代表)

( 0 4 3 ) 4 2 4 - 8 6 6 3 (直通)

F A X ( 0 4 3 ) 4 2 3 - 4 0 7 1