

ラジウム分析法

平成 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）	浜	田	達	二	社団法人 日本アイソトープ協会
	池	田	長	生	社団法人 日本アイソトープ協会
	市	川	平	三 郎	国立がんセンター
	柏	木		寛	電子技術総合研究所
	阪	上	正	信	元 金沢大学
	佐	藤	孝	平	電子技術総合研究所
	鈴	木	郁	生	国立衛生試験所
	谷	村	顕	雄	国立衛生試験所
	団	野	皓	文	南九州大学
	敦	賀	花	人	財団法人 海洋生物環境研究所
	浜	口		博	財団法人 日本分析センター
	山	県		登	元 国立公衆衛生院
専 門 委 員	阿	部	史	朗	放射線医学総合研究所
	石	川	友	清	財団法人 セコム科学技術振興財団
	岡	野	眞	治	元 理化学研究所
	葛	城	幸	雄	元 気象研究所
	小	林	宏	信	元 農業環境技術研究所
	塩	崎		愈	海上保安庁水路部
	原		禮	之 助	セイコー電子工業株式会社

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。

虻	川	成	司	財団法人 日本分析センター
今	熊	義	一	動力炉・核燃料開発事業団
上	杉	正	樹	財団法人 日本分析センター
亀	谷	勝	昭	国立衛生試験所
河	村	正	一	社団法人 日本保安用品協会
滝	沢	宗	治	元 財団法人 日本分析センター
鳥	居	鉄	也	千葉工業大学
野	口	正	安	日本原子力研究所
坂	東	昭	次	元 財団法人 日本分析センター
樋	口	英	雄	財団法人 日本分析センター
森	田	茂	樹	元 茨城県公害技術センター
山	本	隆	志	岡山県環境保健センター

（敬称略・五十音順）

目 次

第1章 序 論	1
第2章 水試料（陸水・飲料水）	4
2.1 概 要	4
2.2 分析操作	4
2.2.1 硫酸バリウム共沈法（A，B法）	4
A 法 （硫酸バリウム沈殿について， α 線を測定する）	5
A－1 試薬および器具	5
A－2 濃 縮	6
A－3 分離・精製	6
A－4 測定試料の調製	7
B 法 （ラドンを分離測定する）	7
B－1 試薬および器具	7
B－2 濃 縮	8
B－3 測定試料の調製	9
2.2.2 陽イオン交換樹脂捕集法（C，D法）	10
C 法 （陽イオン交換樹脂に吸着したラジウムを測定する）	10
C－1 試薬および器具	10
C－2 濃縮・分離・精製	11
C－3 測定試料の調製	11
D 法 （20ℓ以上の試料の処理またはゲルマニウム検出器を用いて測定する）	12
D－I （H ⁺ 型イオン交換樹脂カラム）	12
D－I－1 試薬および器具	12
D－I－2 濃縮・分離・精製	12
D－II （Na ⁺ 型イオン交換樹脂カラム）	13
D－II－1 試薬および器具	13
D－II－2 濃縮・分離・精製	13
D－II－3 測定試料の調製	14

第3章 土試料（土壌・河底土）	15
3.1 概 要	15
3.2 分析操作	15
3.2.1 硫酸バリウム共沈法（A，B法）	15
A 法 （硫酸バリウム沈殿について， α 線を測定する）	16
A－I （酸抽出）	16
A－I－1 試薬および器具	16
A－I－2 抽 出	16
A－I－3 分離・精製	17
A－I－4 測定試料の調製	18
A－II （全分解）	18
A－II－1 試薬および器具	18
A－II－2 分 解	19
A－II－3 分離・精製	19
B 法 （全分解）（ラドンを分離測定する）	20
B－1 試薬および器具	20
B－2 分解・精製	21
B－3 測定試料の調製	22
第4章 生物試料（農作物（樹葉を含む）・水産生物）	24
4.1 概 要	24
4.2 分析操作	24
A 法 （硫酸バリウム沈殿について， α 線を測定する）	24
A－1 試薬および器具	24
A－2 分 解	25
A－3 分離・精製	25
A－4 測定試料の調整	26
B 法 （ラドンを分離測定する）	26
B－I （酸抽出）	27
B－I－1 試薬および器具	27

B-I-2	分解	27
B-I-3	分離・精製	28
B-I-4	測定試料の調製	28
B-II	(全分解)	29
B-II-1	試薬および器具	29
B-II-2	分解・精製	30
B-II-3	測定試料の調製	31
第5章	測定方法	33
5.1	2 π ガスフロー比例計数管による測定	33
5.1.1	測定装置および校正用標準試料	33
5.1.2	測定	35
5.1.3	化学回収率	35
5.1.4	校正定数	37
5.1.5	分析試料の放射能決定	37
5.2	ZnS(Ag)シンチレーションカウンタによる測定	40
5.2.1	測定装置および校正用標準試料	40
5.2.2	測定	41
5.2.3	化学回収率	41
5.2.4	校正定数	42
5.2.5	分析試料の放射能決定	43
5.3	液体シンチレーション計数装置による測定	44
5.3.1	測定装置, 器具等および校正用標準試料	44
5.3.1.1	硫酸バリウム共沈法	44
5.3.1.2	陽イオン交換樹脂捕集	47
5.3.2	測定	47
5.3.3	化学回収率	48
5.3.4	校正定数	48
5.3.5	分析試料の放射能決定	50
5.4	気体封入型電離箱による測定	51

5.4.1	測定装置および校正用標準試料	51
5.4.2	電離箱へのラドンの封入	51
5.4.3	測定	53
5.4.4	校正定数	53
5.4.5	分析試料の放射能決定	54
5.5	ZnS (Ag) シンチレーションチェンバによる測定	55
5.5.1	測定装置および校正用標準試料	55
5.5.2	ZnS (Ag) チェンバへのラドンの封入	56
5.5.3	測定	56
5.5.4	校正定数	57
5.5.5	分析試料の放射能決定	57
5.6	比例計数管による測定	59
5.6.1	測定装置および校正用標準試料	59
5.6.2	比例計数管へのラドンの封入	59
5.6.3	測定	61
5.6.4	校正定数	61
5.6.5	分析試料の放射能決定	61
5.7	ゲルマニウム γ 線スペクトロメータによる測定	63
5.7.1	装置および校正用標準試料	63
5.7.2	測定試料の調整	63
5.7.3	測定	64
5.7.4	データ解析	65
5.7.5	分析試料の放射能決定	68
付録		72
1.	標準溶液と試薬	72
2.	^{224}Ra の ^{226}Ra 放射能の計算法について	75
3.	クロスチェック分析結果	78
文 献		88

第1章 序 論

1. 目 的

ラジウムは周期表第Ⅱ族の最も重い元素で、人体構成元素であるカルシウムと化学的性質が類似していることから、 ^{226}Ra （半減期1600年）は体内に蓄積する傾向があり、放射線防護上、最も厳しく規制されている核種の1つである。本マニュアルはこのような観点から原子力施設周辺ばかりでなく一般環境試料中の ^{226}Ra の定量法について定めたものである。

2. 本マニュアルについて

ラジウムに関する分析方法は歴史も古く、すでに多くの方法が提案されてきたが、すべての試料に適用できる方法はなく、分析目的、試料の種類、状況に応じ適宜選択される。一般に、ラジウム分析は試料の前処理、分離・精製・濃縮、測定に分けられて行われており、本マニュアルもこのような方法を採用した。第1～4章は、分析対象試料ごとの前処理、分離・精製・濃縮方法を、第5章では各種測定方法について記述し、対象試料の種類、分析目的に合わせ、それらを適宜合せて用いられるよう配慮した。

なお、天然には ^{226}Ra の他に ^{223}Ra 、 ^{224}Ra 、 ^{228}Ra が存在しており、 ^{226}Ra と同様に、それらの濃度や同位体比は地球化学的に重要な役割を占めるが、被曝線量評価上の必要性が低い事、分析目的も限られているため割愛した。しかしながら、これらラジウム同位体のうち、 ^{224}Ra ・ ^{228}Ra の定量はゲルマニウム半導体検出器を用いたγ線スペクトロメトリにより可能となるため、今後、計数効率の高い検出器とコンピュータによるスペクトル解析が普及することを考えて本マニュアルに加えた。

3. 対象試料について

本マニュアルで対象とした試料は、陸水、飲料水、土壌、河底土、農作物、水産生物（主として魚類）、大気浮遊じんである。海水、海底土のラジウムについては、現在のところ、原子力施設周辺のモニタリングの対象外となっているため、ここでは扱わないが、前処理、測定方法とも陸水、河底土に準じて分析を行うことができる。また、大気浮遊じんについては、土壌、農作物等の方法を準用することができる。なお、本マニュアルにおいての検出目標レベルは特に定めていないが、人体摂取過程で重要な飲料水に

については、昭和 63 年 6 月 18 日科学技術庁告示第 15 号別表第 1 に示された排液中又は排水中の濃度限度の $3 \times 10^{-3} \text{ Bq/cm}^3$ の $1/100$ にあたる 0.03 Bq/l を、また土壌、河底土ならびに生物灰化試料についてはそれぞれ 0.03 Bq/g , 0.03 Bq/g 灰を目標レベルとした。

4. 前処理、分離・精製・濃縮について

環境試料中の ^{226}Ra は濃度が極めて低いため、ラジウムと化学的性質が類似したバリウム担体を用いて試料水または試料の分解・浸出液より ^{226}Ra を共沈捕集するか、あるいは陽イオン交換樹脂のすぐれた吸着性を利用して捕集する。さらに、バリウム沈殿の精製、化学回収率の測定、 ^{226}Ra の壊変生成物である ^{222}Rn の分離・精製・濃縮を行い、以下の測定方法に合わせて行う。

5. 測定方法について

放射線測定方法は用いる機器の種類や性能に依存する度合いが大きく、規格的な記述は困難である。従って、第 5 章に述べる方法は一つの参考例として、必要に応じて変更あるいは改善されることが望ましい。

^{226}Ra の定量は通常高い検出感度が得られる α 線計測で行われる。このため、本マニュアルでは① 2π ガスフロー比例計数管または ZnS (Ag) シンチレーション検出器 ②液体シンチレーションカウンタ ③電離箱、比例計数管、 ZnS (Ag) チェンバによる測定を採用した。

土壌試料など比較的濃度が高く多量の試料が入手でき、しかも化学処理に手間のかかる試料の分析にはゲルマニウム検出器を用いた γ 線スペクトロメータによる測定が特に有効である。なお、ラジウム同位体ならびに、その濃度を同時に求めることができる α 線スペクトロメトリーも近年測定装置の進歩に伴い用いられることが多くなってきている。しかし、 α 線の吸収の少ない測定試料の調製ならびに回収率補正用トレーサーの入手が困難なことから本論からはずした。以下に各測定方法に適した試料の前処理、化学操作手順、定量下限値等を一覧表にして示すが、分析目的、感度などを考慮し適宜組合せて行うことが可能である。

ラジウム分析 一覽表

試 料	水 試 料		土 壤・河 底 土	農 水 産 生 物（灰）
前 処 理	陽イオン交換 樹脂捕集	Ba(Pb)SO ₄ 共沈捕集	全分解または 酸抽出 BaSO ₄ 共沈捕集	全分解または 酸抽出 BaSO ₄ 共沈捕集
担 体	無添加	BaSO ₄ 共沈法（A・B）法		
		A 法 Ba: 13mg, ¹³³ Ba: 5～10Bq, Pb: 200mg（水試料） B 法 Ba: 200mg		
分 離・精 製	EDTA洗浄	EDTA分解後 BaSO ₄ 再沈殿 （A 法）	EDTA分解後BaSO ₄ 再沈殿 EDTAまたはリン酸分解により溶液化 （B 法）	
			ラドン分離	ラドン抽出
測 定 機 器	(1)液体シンチレシ ョンカウンタ	(1)2 π ガスフロー 比例計数管 (2)ZnS(Ag)シンチ レーションカウンタ	(1)電離箱 (2)ZnS(Ag)シンチレシ ョンチェンバ (3)比例計数管	(1)液体シンチレシ ョンカウンタ
定量下限値* （信頼度 95%）	(1)0.01 (Bq/ℓ)	(1)0.003 (Bq/ℓ) (2)0.007 (Bq/ℓ)	(1)0.007(Bq/g) (2)0.003(Bq/g) (3)0.003(Bq/g)	(1)0.003(Bq/g 灰)

* 分析試料量は水試料 1 ℓ，土壌，河底土及び農水産生物（灰）試料 1 g とした。

測定時間は試料の測定，バックグラウンドの測定とも50分間とした。

第2章 水試料（陸水・飲料水）

2.1 概 要

水中の可溶性ラジウムを硫酸バリウムに共沈捕集させるかまたは陽イオン交換樹脂に吸着させ、各測定方法により定量する。

供試量は1～20ℓとするが、担体または化学操作を工夫することにより、供試量を増すことも可能である。

試料の採取は「環境試料採取法（科学技術庁）」に従う。^{注1)}

・使用可能な測定装置

1. 2π ガスフロー比例計数管
2. ZnS (Ag) シンチレーションカウンタ
3. 電離箱あるいはZnS (Ag) シンチレーションチェンバ、比例計数管
4. 液体シンチレーションカウンタ

2.2 分析操作

化学操作は、硫酸バリウム共沈法（A，B法）および陽イオン交換樹脂捕集法（C，D法）で行う。

2.2.1 硫酸バリウム共沈法（A，B法）

測定方法により担体量および担体の種類の選択が可能である。

A法は、窓なし 2π ガスフロー比例計数管、ZnS (Ag) シンチレーションカウンタを用いて測定するための前処理法である。バリウム担体量は、 α 線の自己吸収の影響を少なくする目的から13mgと少ない。このため、 ^{133}Ba トレーサーを用いて回収率を求める。また ^{226}Ra の回収を良くするために、鉛担体も用いる。

B法はラジウムから生成するラドンを分離したのち、電離箱、ZnS (Ag) シンチレーションチェンバ、比例計数管、液体シンチレーションカウンタを用いて測定するための前処理法である。バリウム担体量は200mgと多く用いる。回収率は重量法で

注1) 懸濁物（SS）の多い試料に対して、

- (1) SSからのラジウムの溶出を少なくするため、採水から、濾過までの時間を短かくする。
- (2) 吸着の防止には担体と塩酸を試料採取時に加える。

求めており、 ^{133}Ba トレーサーは用いない。

A法：2 π ガスフロー比例計数管，ZnS（Ag）シンチレーションカウンタを用いて，硫酸バリウム沈殿について， α 線を測定する。

A-1 試薬および器具

注2)

(試薬)

- (1) バリウム担体溶液 (13mg Ba^{2+} /ml) : 試薬の水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 30 g を希塩酸に溶かし，水で 1 l とする。
- (2) ^{133}Ba トレーサー溶液 (5～10 Bq/ml)
- (3) 硝酸鉛担体溶液 (100mg Pb^{2+} /ml) : 金属鉛 10 g を硝酸 (1 + 4) 100ml に溶解する。
- (4) 0.25M $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{EDTA})$ 溶液 (93 g $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{EDTA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 1000ml H_2O)
- (5) 硫酸アンモニウム溶液 (10w/v%) (10 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / 100ml H_2O)
- (6) メチルオレンジ溶液 (0.1w/v%) : メチルオレンジ 0.1 g を水 100ml に溶解する。
- (7) メチルレッド溶液 (0.1w/v%) : メチルレッド 0.1 g をエタノール 90ml に溶解し，水を加えて，100ml とする。
- (8) 酸 : 塩酸，塩酸 (1 + 1)，硝酸，硫酸，硫酸 (1 + 1)，酢酸，1 M クエン酸 (または 1 M クエン酸二アンモニウム溶液)
- (9) アルカリ : アンモニア水
- (10) その他 : エタノール

(器具)

- (1) 吸引濾過器 (分離型のものが便利)
- (2) 遠心分離機 (50 または 100ml の遠沈管が使用できるもの)
- (3) ホットプレートおよび赤外線ランプ
- (4) 25mm ϕ 試料皿

注2) 試薬は特に規定するもののほかは J I S 試薬特級を用いる (付録 1 参照)。以下，同様。

A-2 濃縮

- (1) 試料を目的量（1～10ℓ）より少し多めに分取し、濾紙（5種A等）で濾過し、土・ごみ等を除く。
- (2) 1～10ℓをビーカーにはかり取る。これに1Mクエン酸5ml、15Mアンモニア水注3)を1ℓあたり2.5ml、鉛担体溶液2ml、バリウム担体溶液1ml、 ^{133}Ba トレーサー溶液1mlを加えかき混ぜる。
別にブランクとして純水（塩酸（1+1）2ml/ℓ添加）1～5ℓも同時に行う。
- (3) 煮沸して、メチルオレンジ指示薬溶液を10滴加え、かき混ぜながら桃色が消えなくなるまで硫酸（1+1）を少しずつ加え、さらに試料水1ℓ当り0.25mlを過剰に加える。
- (4) 5～10分間静かに煮沸（または1夜放置）し、沈殿が沈むまで静置する。（3～5時間あるいはそれ以上）

A-3 分離・精製

- (1) 上澄み液を傾斜して捨て、沈殿を50mlの遠沈管に移して遠心分離する注4)
（2500～3000rpm, 10分）。
- (2) 沈殿に硝酸10mlを加えかき混ぜたのち、遠心分離し、上澄み液をすてる。この操作をさらに2回繰返す。注5)
- (3) 遠心管中の沈殿に水10ml、 $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{EDTA})$ 溶液10mlおよびアンモニア水3mlを加え、水浴中で加温（50～60℃, 30分）して溶解する。
不溶性残分がある場合は室温まで冷し、遠心分離して除く。
- (4) 上澄み液は別の遠沈管に移し、残分は水10mlで洗浄し、洗液は上澄み液と合わせる。

注3) よく混ぜ、アルカリ性を確認する。酸性で SO_4^{2-} があらかじめ試料水に存在する場合、担体添加と同時に沈殿が生成することがある。塩基性クエン酸塩は水中の鉛、バリウムおよびラジウムの沈殿を防ぐ。

注4) コマゴメピペットなどを用いて沈殿の舞上りに注意しながら捨てる。

上澄み液を捨てる時、アスピレータに連結したゴム管（先端を細くしたガラス管を装着）などを使用すれば沈殿の舞上りを防止でき便利である。

注5) この操作はポロニウムを除くためである。

- (5) これに、メチルレッド溶液 1～2 滴添加し、水酢酸 2 ml を 1 滴ずつ加え硫酸バリウムを再沈殿させる。
注 6)
- (6) 5～10 分間置いて、沈殿を熟成させ、室温まで冷して、遠心分離し、上澄み液を捨てる。
- (7) (3) の操作を再び行い沈殿を溶解したのち、硫酸アンモニウム溶液 1 ml を加える。
(4)(5)(6) の操作を行う。この時の時刻を記録しておく。
- (8) 硫酸バリウム沈殿を水 20 ml で洗浄して遠心分離したのち、A-4 に示す方法を用いて、測定試料とする。

A-4 測定試料の調製

沈殿物に少量のエタノールまたは水を加えて混和し、あらかじめ秤量した試量皿（ステンレス鋼製 2.5 mm φ）に移し、赤外線ランプの下で乾燥する。110℃で恒量としたのち、沈殿を秤量する。2 週間以上放置した^{注 7)} のち、2 π ガスフロー比例計数管等を用いて、α 線を測定する。回収率は ^{133}Ba を γ 線スペクトロメータで測定して求める。なお、沈殿をメンブランフィルタなどで濾別し、測定試料を調製してもよい。

B 法：電離箱，ZnS (A g) シンチレーションチェンバ，比例計数管，液体シンチレーションカウンタを用いて，ラドンを分離測定する。

B-1 試薬および器具

(試薬)

- (1) バリウム担体溶液 (40 mg Ba^{2+} / ml) : 試薬の水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 92 g を希塩酸に溶かし、水で 1 l とする。
バリウム濃度を標定しておく。
- (2) 0.8 M $\text{Na}_4(\text{EDTA})$ 溶液 (360 g $\text{Na}_4(\text{EDTA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 1000 ml H_2O)

注 6) 酢酸の量はアンモニア水の中和に要する量の約 2 倍で pH はほぼ 4.5 になり、この pH では EDTA バリウム錯体は分解するが EDTA 鉛錯体は安定である。

注 7) 2 週間以上放置して、 ^{224}Ra が十分減衰してから ^{226}Ra を測定することが望ましい。十分な放置時間が取れない場合、付録 3 に従って ^{224}Ra の寄与分を計算によって除去することが可能である。

- (3) 硫酸アンモニウム溶液 (10w/v%) ($10\text{ g} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 / 100\text{ ml H}_2\text{O}$)
- (4) 酸：塩酸，塩酸 (1 + 1)，リン酸
- (5) 炭酸ナトリウム (無水顆粒)，炭酸カリウム (無水顆粒)
- (6) その他：エタノール

(器具)

- (1) 吸引濾過器 (分離型のものが便利)
- (2) 遠心分離器 (50または 100mlの遠沈管が使用できるもの)
- (3) ホットプレート
- (4) 白金皿 (100～ 200ml)
- (5) メッケーバーナ
- (6) ラドン生成容器及び測定容器
 - (a) 液体シンチレーションカウンタ：テフロン製 100ml細口びんまたは，ガラス製共栓付三角フラスコ
 - (b) 電離箱，比例計数管，ZnSシンチレーションチェンバ：キュリーびん (図5.3)または，バブラー管 (図5.6)

B-2 濃 縮

- (1) 試料を目的量 (1～10 l) より，少し多めに分取し，濾紙 (5種A等) で濾別し，土・ごみ等を除く。
- (2) 1～10 lをビーカにはかり取る。バリウム担体溶液 ($40\text{ mg Ba}^{2+}/\text{ml}$) を正確に 5 ml加えかき混ぜる。
 注8) 別にブランクとして純水 (塩酸 (1 + 1) 2 ml/l 添加) 1～5 l も同時に行う。
- (3) 硫酸アンモニウム溶液を10ml加え，かきまぜる。
- (4) 5～10分間，静かに煮沸 (または，1夜放置) し，沈殿が沈むまで静置する (3～5時間あるいはそれ以上)。
- (5) 傾斜して上澄み液を捨て，沈殿を重量既知の濾紙，たとえば (5種C) を用いて吸引濾別する。

注8) バリウム担体を多く使用した場合，バリウム試薬に混入しているラジウムが無視できなくなり，かならずブランクの補正が必要である。

- (6) 水およびエタノール^{注9)}で沈殿を洗浄し、110℃で乾燥、硫酸バリウムの重量を測定する。
- (7) 以下B-3に示す方法のいずれかを用いて、測定試料とする。

B-3 測定試料の調製

a) 強リン酸分解

- (1) 硫酸バリウムは濾紙とともに白金皿(100～200ml)に入れ、直火で濾紙^{注10)}を灰化する。
- (2) 放冷したのち、リン酸10mlを入れ10分間ホットプレートで加熱し水分を蒸発させる。
- (3) バーナ上でゆっくり加熱し、硫酸バリウムを分解する。
- (4) 硫酸バリウムの沈殿が見えなくなしてから1分間加熱を続け、硫酸を追い出したのち、放冷する。
- (5) 水20mlを加え、ガラス棒でかき混ぜながら強リン酸を溶かす。濾紙(5種A)で濾別したのち、水で白金皿と濾紙を洗浄し、合わせて50mlとする。
- (6)の1 キュリーびんまたはラドンバブラー管に溶液を移し、100～200ml/分の速度で10分間キャリアーガス(窒素ガス、PRガス)を通じ、これを止めた時刻を記録する。密封して、2週間以上放置する。
- (6)の2 液体シンチレーションカウンタを使用する場合は、ラドン生成容器に移し、これにトルエンベースシンチレータ50mlを加え、密封して2週間以上放置したのち、白濁するまで容器をよく振りまぜる。日時、保存場所の温度を記録する。テフロン容器の場合は、そのまま測定試料とする。共栓付三角フラスコの場合は5.3.1.1(6)～(8)の操作に準じて行う。

b) 炭酸アルカリ分解

- (1) 硫酸バリウムは濾紙とともに白金皿(100ml)に入れ、直火で濾紙を灰化する。
- (2) 一旦放冷し、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ (1:1) 4gを加えて直火で加熱し、硫酸バリウムが見えなくなるまで融解する。
- (3) 放冷したのち、水20mlを加えて、過剰の $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ を溶解し、

注9) メンブランフィルタの場合はエタノールは使えない。フィルタが膨潤する。

注10) メンブランフィルタの場合はよくもえるので注意する。

遠沈管に移す。

- (4) 遠心分離し，上澄み液を傾斜して除く，再び水10mlを加えて遠心分離し，上澄み液を除く。
- (5) $\text{Na}_4(\text{EDTA})$ 溶液10mlを加え，水浴中で85℃に加温し，よく攪拌しながら沈殿を溶解する。
- (6) 不溶物があれば再び遠心分離し，上澄み液をキューリーびんまたはバブラー管に移す。遠沈管に再び $\text{Na}_4(\text{EDTA})$ 溶液 5 mlを加え遠心分離して上澄み液をキューリーびんまたはバブラー管に移す。
- (7) 100～200ml/分の速度で10分間キャリアーガス（窒素ガス，PRガス）を通じ，これを止めた時刻を記録する。
- (8) 2週間以上放置して，ラドンの生成を待つ。

2.2.2 陽イオン交換樹脂捕集法（C，D法）

供試量および測定方法により，樹脂量を変えることができる。

C法は，試料水中のラジウムを陽イオン交換樹脂に吸着させたのち，これを液体シンチレーションカウンタで測定する簡便な方法である。測定バイアルの容積により，使用できる樹脂量は5 gと少ない。供試量は1～2 lである。大量の試料水及びカルシウム濃度の高い試料の前処理法としては不十分である。

D法は，陽イオン交換樹脂カラムにより，大量の試料水（20 l）の処理を行うことができる。

分離・精製操作は使用する測定機器に合わせることができる様2通りの方法を示す。

C法：液体シンチレーションカウンタを用いて，陽イオン交換樹脂に吸着したラジウムを測定する。

C－1 試薬および器具

（試薬）

注11)

- (1) 強酸性陽イオン交換樹脂：Dowex 50W－X 8 またはBioRad50W－X 8 50～

注11) 陽イオン交換樹脂は， H^+ 型のものは Na^+ 型に変えるため，樹脂カラム

（30mmφ×200mm）につめる。樹脂 100mlあたり，2 M塩化ナトリウム溶液を毎分50mlの流速で1 l流す。流出液のpHをpH試験紙で調べ，中性になっていることを確認する。流出液がまだ酸性である場合はさらに，中性になるまで2 M塩化ナトリウム溶液を流し続ける。

100メッシュ、 Na^+ 型相当品

(2) 0.01M $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{EDTA})$ 溶液 (pH8.0)(3.7g $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{EDTA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} / 1000\text{ml}$)

(3) 酸：塩酸，クエン酸

(4) 乳化シンチレータ(Aquasol-Ⅱまたは Insta-gel相当品)

(器具)

(1) 攪拌装置(200～300rpmで回転翼や回転子が回るもの)

(2) 分離型濾過器(20mmφ×50mm)

(3) 測定容器

(a) 液体シンチレーションカウンタ：テフロン製 100ml細口びんまたは低カリガラス製25mlバイアル。

(b) ゲルマニウムγ線スペクトロメータ：スチロールまたはポリプロピレン製100mlふた付容器

C-2 濃縮・分離・精製

(1) 試料^{注12)}を目的量(1～2ℓ)より少し多めに分取し、濾紙(5種A等)で濾別し、土・ごみ等を除く。

(2) 1～2ℓをビーカーにはかり取り、これに Na^+ 型強酸性陽イオン交換樹脂5g(湿潤)を加え、攪拌装置を用いて200rpmで2時間以上よく攪拌する(pH1～4)。別にブランクとして純水についても同時に行う。

(3) 陽イオン交換樹脂を分離型濾過器で濾別し、 $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{EDTA})$ 溶液(pH8.0)50mlで洗浄したのちさらに水50mlで洗浄する。

C-3 測定試料の調製

(1) 1分間アスピレータで吸引を続け、樹脂に付着した水分をよく取り除き^{注13)} 100ml用(テフロン製)シンチレーションカウンタ用測定バイアル^{注14)}に移す。

(2) 95ml乳化シンチレータを加え密封し、この時刻を記録する。

注12) 試料中に200mg以上のカルシウムが含まれている場合には化学回収率が低下する場合があるので、樹脂量を増すかまたは試料水を少なくする。

注13) 完全に水分を取り除いた場合、生成したRnの樹脂からトルエン層への移行は、不十分となる。

注14) 25mlバイアルの場合は、乳化シンチレータ15mlを加える。

- (3) 2週間以上放置してラドンの生成を待ち測定を行う。

D法：20ℓ以上の試料の処理またはゲルマニウム半導体検出器を用いて測定する。

ここではイオン交換樹脂カラムによりラジウムの濃縮を行うが、カラムからの溶離方法は2通りの方法を記載する。試料水の組成、樹脂の型、溶離液の化学組成を考慮して、適宜使い分けられたい。

D-I (H⁺型イオン交換樹脂カラム)

- ・ラジウムは、塩酸溶液として得られる。

D-I-1 試薬および器具

(試薬)

注15)

- (1) 強酸性陽イオン交換樹脂：

Dowex 50W-X 8 または、BioRad 50 W-X 8 H⁺ 型 100～200メッシュ相当品 100ml (湿潤状態)

- (2) 酸：塩酸，塩酸 (1 + 1)

(器具)

- (1) イオン交換樹脂カラム (30mmφ × 200mmテフロンコック付)
- (2) 分離型濾過器 (200ml用)
- (3) ホットプレート
- (4) 測定容器：スチロールまたはポリプロピレン製 100mlふた付

D-I-2 濃縮・分離・精製

- (1) 試料水20ℓに塩酸50mlを加え、H⁺型陽イオン交換樹脂カラム(30mmφ × 100mm)に流速20ml/分^{注16)}で通す。
- (2) 塩酸 (1 + 1) 200mlを流速 5 ml/分で樹脂に通す。流出液は捨てる。
- (3) 塩酸 (1 + 1) 500mlを上記同様、流速 5 ml/分で樹脂に通し、この溶離液をビーカーに集める。
- (4) 溶離液をホットプレート上で約10mlまで濃縮する。
- (5) 水を加えて、全量を 200mlとする。

注15) 使用する前に水洗いしてカラムにつめ、塩酸 (1 + 1) でコンディショニングを行ったのち、よく水洗いしておく。

注16) ゲルマニウムγ線スペクトロメータを用いる場合は、ラジウムを樹脂から溶離せずに測定容器に封入する。

- (6) 以下、2.2.1硫酸バリウム共沈法、A-2-(2)、B-2-(2)以下に従って、分析する。

D-II (Na⁺型イオン交換樹脂カラム)

試料水20ℓあたり、Ca²⁺10gまでの試料に適用できる。ラジウムはEDTA溶液として得られる。

D-II-1 試薬および器具

(試薬)

- (1) 強酸性陽イオン交換樹脂：

Dowex 50W-X 8 または、BioRad 50 W-X 8 Na⁺型 100～200メッシュ
注17)
相当品

- (2) 0.5M Na₂H₂(EDTA) 溶液(186g Na₂H₂(EDTA)・2H₂O/1000ml) 1M NaOHでpH 8.0～8.5に調製しておく。

- (3) 酸：塩酸、塩酸(1+11)

(器具)

- (1) イオン交換樹脂カラム(30mmφ×200mmテフロンコック付)
(2) 分離型濾過器(200ml用)
(3) 測定容器：スチロールはポリプロピレン製 100mlふた付

D-II-2 濃縮・分離・精製

- (1) 試料水20ℓをNa⁺型陽イオン交換樹脂カラム(樹脂柱の高さ約100mmに調製したもの) 注18) に流速20ml/分を通す。注16) 流出液は捨てる。
(2) Na₂H₂(EDTA) 溶液(400ml) を流速20ml/分を通し、ビーカー1ℓにラジウムを含んだ溶離液を受ける。

注17) H⁺形のものは、EDTAを用いてラジウムを溶離する際、EDTAの結晶が析出しカラムが詰まってしまうため、H⁺型樹脂は2M NaCl溶液1ℓを流して、Na⁺に変えておく。

注18) 陽イオン交換樹脂をゲルマニウム検出器で直接測定する場合、測定容器の内容積に応じて、樹脂量を増加する事が可能となり、さらに多量の水処理を行うことが出来る。

- (3) バリウム担体溶液 ($40\text{mg Ba}^{2+}/\text{ml}$) を正確に 5 ml 加えかき混ぜる。別にブランク^{注19)}として、 $0.5\text{M Na}_2\text{H}_2(\text{EDTA})$ 溶液 (400ml) も同時に行う。
- (4) 硫酸アンモニウム溶液 ($10\text{w}/\text{v}\%$) 10ml を加え、塩酸 ($1+11$) を少しずつ加え、 $\text{pH } 4.0\sim 4.5$ にすると硫酸バリウムが沈殿する。このとき pH を酸性にしすぎると EDTA が沈殿するので注意を要す。
- (5) 以下、2.2.1 硫酸バリウム共沈法 B-2-(4) に従って分析する。

D-II-3 測定試料の調製

(ゲルマニウム γ 線スペクトロメータ)

- (1) D-I-2 または D-II-2 の(1)の操作を行ったのち、分離型濾過器を用いて、樹脂の水分を除去する。
- (2) 測定容器に樹脂を詰め、2週間以上放置し、 γ 線スペクトルを測定する。

注19) バリウム担体を多く使用した場合、バリウム試薬に混入しているラジウムが無視できなくなり、必ずブランクの補正が必要である。

第3章 土試料（土壌・河底土）

3.1 概 要

土壌および河底土に含まれるラジウムを酸抽出または全分解により抽出し、硫酸バリウムに共沈させ、各測定方法により定量する。

ゲルマニウム γ 線スペクトロメータによる測定の場合は化学分離は省略できる。供試量は1～5 g（ γ 線測定の場合は～100 g）とする。試料の採取は「環境試料採取法」（科学技術庁）に従う。

・使用可能な測定器

1. 2π ガスフロー比例計数管
2. ZnS (Ag) シンチレーションカウンタ
3. 電離箱およびZnS (Ag) シンチレーションチェンバ
4. 液体シンチレーションカウンタ
5. ゲルマニウム γ 線スペクトロメータ

3.2 分析操作

化学操作は硫酸バリウム共沈法（A，B法）で行う。

A法は、窓なし 2π ガスフロー比例計数管，ZnS (Ag) シンチレーションカウンタを用いて測定するための前処理法である。 α 線の自己吸収の影響を少なくする目的からバリウムの担体量13mgと少ない。また、回収率を求めるため、 ^{133}Ba トレーサーを用いる。

B法はラジウムから生成するラドンを分離したのち、電離箱，ZnS (Ag) シンチレーションチェンバ，比例計数管，液体シンチレーションカウンタで測定するための前処理法である。バリウム担体量は，200mgと多い。回収率は重量法で求め， ^{133}Ba トレーサーは用いない。

ラジウム分析の目的に応じて，A法では酸による抽出法と熔融等による全分解法を選択できる。土壌の構成鉱物の中には ^{226}Ra が含まれるため，当然のことながら酸抽出の場合は全分解の分析値に比較して低くなる場合が多い。

3.2.1 硫酸バリウム共沈法（A，B法）

測定方法により担体の種類および量の選択が可能である。

A法：2πガスフロー比例計数管，ZnS（Ag）シンチレーションカウンタを用いて，硫酸バリウム沈殿についてα線を測定する。

A-I（酸抽出）

A-I-1 試薬および器具

注1）
（試薬）

- (1) バリウム担体溶液（13mg Ba²⁺/ml）：試薬の水酸化バリウム Ba（OH）₂・8H₂O 30gを希塩酸に溶かし，水で1ℓとする。
- (2) ¹³³Baトレーサー溶液（5～10Bq/ml）
- (3) 硫酸アンモニウム溶液（10w/v%）（10g（NH₄）₂SO₄/100mlH₂O）
- (4) 0.1M Na₄（EDTA）溶液（45g Na₄（EDTA）・4H₂O/1000mlH₂O）
- (5) メチルレッド溶液（0.1w/v%）：メチルレッド 0.1gをエタノール90mlに溶解し，水を加えて，100mlとする。
- (6) 酸：硫酸，硫酸（1+5），硫酸（1+500），硝酸，酢酸
- (7) アルカリ：アンモニア水，アンモニア水（2+3）
- (8) その他：エタノール

（器具）

- (1) 吸引濾過器（分離型のものが便利）
- (2) 遠心分離機（50または100mlの遠沈管が使用できるもの）
- (3) ホットプレートおよび赤外線ランプ
- (4) 25mmφ試料皿

A-I-2 抽出

- ・試料の粒度は0.295mm（48メッシュ）以下とする。
- ・試料はインクリメント縮分等により，100g程度に縮分する。

- (1) 1～5gの試料を磁製ルツボ（20ml）にはかり取り，電気炉で（500℃，2～4時間）焼き，有機物を分解する。

注1） 試薬は特に規定するもののほかはJIS試薬特級を用いる（付録1参照）。以下同様。

- (2) 放冷したのち、試料をコニカルビーカ(100～200 ml)^{注2)}に移す。^{注3)} ^{133}Ba トレーサー溶液 1 ml を加え乾燥したのち、硝酸 1～5 ml を加え加熱抽出する。このさい、硝酸を追加する場合は 0.5～1 ml ずつとし、コニカルビーカには時計皿でふたをする。

A-I-3 分離・精製

- (1) 全量で60 ml の蒸留水を数回に分けてコニカルビーカ(100～200 ml)に加え、内容物をすべて共栓遠沈管(100 ml 用)に移し、バリウム担体溶液 1 ml と硫酸アンモニウム溶液 1 ml とを加え、充分混和して水浴上で加熱(50～60℃, 10～30分間)し、冷却したのち、遠心分離(3000 r p m, 20～30分間)する。上澄み液はコマゴメピペット(5～10 ml)を用いて捨てる。
- (2) 硫酸(1+500)20 ml 沈殿物に加え混和したのち、遠心分離し、上澄み液を捨てる。
- (3) 水20 ml を沈殿物に加え混和したのち、遠心分離し、上澄み液を捨てる。アンモニア水(2+3) 3 ml を加える。
- (4) $\text{Na}_4(\text{EDTA})$ 溶液10 ml を、分解に用いたコニカルビーカ(100～200 ml)に加え、器壁に付着するバリウム塩などを加熱溶解してやや冷却する。この溶液を(3)の遠沈管に入れ、水浴上で加温(50～60℃, 約30分間)溶解する。
- (5) 室温まで冷却後遠心分離し、上澄み液を遠沈管に入れる。(4)の操作を再度繰り返す。^{注5)}
- (6) 水20 ml をコニカルビーカ(100～200 ml)に加え洗浄する。洗液を沈殿物に加え攪拌して遠心分離する。
- (7) 上澄み液は(5)の溶液と合わせ、さらに水を加え、全量を約70 ml としメチルレッド指示薬溶液を1～2滴添加する。硫酸アンモニウム溶液 1 ml を加え、酢酸 4 ml をよくかき混ぜながら、1滴ずつ加えると、溶液が赤変するとともに硫酸バリウ

注2) ケルダールフラスコ(100 ml)でもよい。

以下同じ。

注3) 硫酸・硝酸(1:1)の混酸を用いてもよい。

注4) 抽出終了は、不溶性残渣が白色に変色し分解液も無色になった時とする。

注5) 合わせた上澄み液に残渣が混入した場合は、濾紙(5種C)で濾別する。

ムが再沈殿する。

- (8) 生じた沈殿物^{注6)}を水浴上で加温(50~60℃, 10~30分間)し, 冷却したのち遠心分離する。沈殿が生じた時刻を記録しておく。上澄み液は捨てる。
- (9) 硝酸10mlを沈殿物に加え, よく混ぜ合わせて, 遠心分離する。
- (10) 硫酸バリウム沈殿を水20mlで洗浄して, 遠心分離し, 上澄み液は捨てる。
- (11) A-I-4に示す方法を用いて, 測定試料を調製する。

A-I-4 測定試料の調製

沈殿物に少量のエタノールまたは水を加えて混和し, あらかじめ秤量した試料皿(ステンレス鋼製25mmφ)に移し, 赤外線ランプの下で乾燥する。110℃で恒量としたのち, 沈殿を秤量する。2週間以上放置したのち,^{注7)}2πガスフロー比例計数管等を用いて, α線を測定する。回収率は¹³³Baをγ線スペクトロメータで測定して求める。なお, 沈殿をメンブランフィルタなどで濾別し, 測定試料を調製してもよい。

A-II (全分解)

A-II-1 試薬および器具

(試薬)

- (1) バリウム担体溶液(13mg Ba²⁺/ml): 試薬の水酸化バリウムBa(OH)₂・8H₂O 30gを希塩酸に溶かし, 水で1ℓとする。
- (2) ¹³³Baトレーサー溶液(5~10Bq/ml)
- (3) 融剤: 過酸化ナトリウム, 炭酸ナトリウム(無水顆粒)
- (4) 硫酸アンモニウム溶液(10w/v%) (10g (NH₄)₂SO₄/1000ml H₂O)
- (5) 0.1M Na₄(EDTA)溶液(45g Na₄(EDTA)・4H₂O/1000ml H₂O)
- (6) 酸: 塩酸, 塩酸(1+110), 硝酸, 硫酸, 硫酸(1+5), フッ化水素酸
- (7) アルカリ: アンモニア水, アンモニア水(2+3), 2M水酸化ナトリウム溶

注6) 沈殿が生じない時(3)(4)をくり返す。

注7) 2週間以上放置して, ²²⁴Raが充分減衰してから²²⁶Raを測定することが望ましい。充分な放置時間が取れない場合, 付録3に従って²²⁴Raの寄与分を計算によって除去することが可能である。

液 (80 g NaOH / 1000 ml H₂O)

(8) メチルレッド溶液(0.1w/v%) : メチルレッド 0.1 g を, エタノール90mlに溶解し, 水を加えて, 100mlとする。

(9) その他 : エタノール

(器具)

(1) ニッケルルツボ (50ml)

(2) 吸引濾過器 (分離型20mmφ×50mm)

(3) 遠心分離機 (50～ 300mlの遠沈管が使用できるもの)

(4) ホットプレートおよび赤外線ランプ

(5) メケルバーナ

(6) 25mmφ試料皿

A-Ⅱ-2 分解

・試料の粒度は, 0.295mm (48メッシュ) 以下とする。

・試料は, インクリメント縮分等により, 100 g 程度に縮分する。

(1) 50mlニッケルルツボに土壌 1 gをはかり取り, 電気炉で(500℃, 2～4時間)
注8) 焼き, 有機物を分解する。

(2) 放冷したのち, ¹³³Baトレーサー溶液 (1 ml) を加え, ホットプレート上で蒸発乾固する。

(3) 試料を, ガラス棒などでかきまぜこまかくした上で, 炭酸ナトリウム 3 gを加えて充分混合する。過酸化ナトリウム 5 gを加え, すばやく混合したのち, 試料を覆うように炭酸ナトリウム 1 gを加える。

(4) バーナー上で, 徐々に加熱し融解を行う。放冷したのち, 融成物を水 100mlで溶解し, 沈殿を遠心分離する。

A-Ⅱ-3 分離・精製

(1) 沈殿を, 2 M水酸化ナトリウム溶液30mlで2～3回洗浄し遠心分離をくり返す。

注8) フッ化水素酸, 硝酸による全分解の場合は, テフロンビーカ(100ml) に試料 1 gを取り, ¹³³Baトレーサー溶液 1 mlを加えA-Ⅱ-3 (分離・精製) の(4)より操作を行う。この場合, フッ化水素酸, 硝酸の量を各 5 mlとし, 蒸発乾固を行う。再度この処理をくりかえす。また, 硝酸による蒸発乾固も, 硝酸 5 mlを用い 2回処理を行う。

- (2) 沈殿に発泡がおさまるまで塩酸を徐々に滴下し、さらに塩酸（1 + 110）30ml 加え加温溶解する。
- (3) 不溶物を遠心分離する。
- (4) 不溶物を、100ml テフロンビーカに少量の硝酸で移し、フッ化水素酸と硝酸各 3 ml を加え、蒸発乾固する。硝酸 3 ml を加え、再び蒸発乾固する。
- (5) 塩酸（1 + 110）5 ml を加え、乾固物を加温溶解し、(3)の溶液に加える。
- (6) バリウム担体溶液（1 ml）を加える。
- (7) 遠沈管（50～ 300ml）に移し、水浴上で加温しながら、硫酸アンモニウム溶液 1 ml を加え、さらに硫酸（1 + 5）5 ml を徐々に加える。
- (8) 沈殿を加温熟成したのち、遠心分離して上澄み液を捨てる。以下、酸抽出の A - I - 3 のステップ(3)以下に従って分析する。

B法（全分解）：電離箱，ZnS（A g）シンチレーションチェンバ，比例計数管，液体シンチレーションカウンタを用いて，ラドンを分離測定する。

B - 1 試薬および器具

（試薬）

- (1) バリウム担体溶液（40mg Ba²⁺/ml）：試薬の水酸化バリウム Ba（OH）₂・8 H₂O 92 g を希塩酸に溶かし、水で 1 ℓ とする。
バリウム濃度を標定しておく。
- (2) 融剤：過酸化ナトリウム，炭酸ナトリウム（無水顆粒），炭酸カリウム（無水顆粒）
- (3) 0.8M Na₄（EDTA）溶液（360 g Na₄（EDTA）・2 H₂O / 1000ml H₂O）
- (4) 硫酸アンモニウム（10w / v %）（10 g （NH₄）₂ SO₄ / 100ml H₂O）
- (5) 酸：塩酸，塩酸（1 + 3），リン酸
- (6) アルカリ：2 M 水酸化ナトリウム（80 g NaOH / 1000ml H₂O）
- (7) その他：エタノール

（器具）

- (1) ニッケルルツボ（100ml）
- (2) 吸引濾過器（分離型 45mm φ の濾紙が使用できるもの）
- (3) 遠心分離機（250～ 300ml のポリエチレン製遠沈管が使用できるもの）

- (4) ホットプレート
- (5) 白金皿(100～ 200ml)
- (6) メッカーバーナ
- (7) ラドン生成容器及び測定容器
 - (a) 液体シンチレーションカウンタ：テフロン製 100ml細口または、ガラス製共栓付三角フラスコ
 - (b) 電離箱，比例計数管，ZnS (Ag) シンチレーションチェンバ：キュリーびん（ 図 5.3 ）または，バブラー管（ 図 5.6 ）

B-2 分解・精製

- ・試料粒度は， 0.295mm（48メッシュ）以下とする。
 - ・試料は，インクリメント縮分等により， 100 g 程度に縮分する。
- (1) ニッケルルツボ(100ml) にバリウム担体溶液を正確に 5 ml を加え，蒸発乾固しておく。
 - (2) これに，土壌 5 g をはかりとり，電気炉で(500℃， 2～4 時間) 焼き有機物を分解する。
 注9) 別にブランク 用にルツボを用意し，バリウム担体溶液や試薬を試料と同様に加え分析を行う。
 - (3) 過酸化ナトリウム25 g，炭酸ナトリウム15 gを加えて，充分混合したのちバーナー上で，徐々に加熱し融解を行う。放冷したのち，融成物を水 200mlで溶解し，沈殿を遠心分離する。
 - (4) この沈殿を 2 M水酸化ナトリウム 100mlで 2～3 回洗浄遠心分離し，充分に可溶性ケイ酸塩類や鉛イオンを除く。
 - (5) 沈殿を塩酸（1 + 3）30mlで溶解し，
 注10) 不溶物を濾別する。
 - (6) 濾別したのち，水を加え 100mlとし硫酸アンモニウム溶液10mlを加え，硫酸バリウムの沈殿を生成させる。

注9) バリウム担体を多くした場合，バリウム試薬に混入しているラジウムが無視できなくなり，必ずブランクの補正が必要である。

注10) 沈殿が多い時や溶けにくい時は，水でビーカ(500ml) に沈殿を移し，さらに塩酸（1 + 3），10mlを加えてホットプレート上で加温する。

- (7) 加温熟成したのち、傾斜して上澄み液を捨て、水を 100 ml 加え、硫酸バリウム^{注11)}を加温洗浄する。
- (8) 傾斜して上澄み液を捨て、沈殿を重量既知の濾紙（5種C）を用いて吸引濾別する。
- (9) 水及びエタノール^{注12)}で沈殿を洗浄し、110℃で乾燥し、硫酸バリウムの重量^{注13)}を測定して、化学回収率を求める。
- (10) 以下B-3に示す方法のいずれかを用いて、測定試料とする。

B-3 測定試料の調製

a) 強リン酸分解

- (1) 硫酸バリウムは濾紙とともに白金皿(100～200 ml)に入れ、直火で濾紙^{注14)}を灰化する。
- (2) 放冷したのち、リン酸10 ml を入れ10分間ホットプレートで加熱し水分を蒸発させる。
- (3) バーナ上でゆっくり加熱し、硫酸バリウムを分解する。
- (4) 硫酸バリウムの沈殿が見えなくなしてから1分間加熱を続け、硫酸を追い出したのち、放冷する。
- (5) 水20 ml を加え、ガラス棒でかき混ぜながら強リン酸を溶かす。濾紙（5種A）で濾別したのち、水で白金皿と濾紙を洗浄し、合わせて50 ml とする。
- (6)の1 キュリーびんまたはラドンバブラー管に溶液を移し、100～200 ml /分の速度で10分間キャリアーガス（窒素ガス、PRガス）を通じ、これを止めた時刻を記録する。密封して、2週間以上放置する。
- (6)の2 液体シンチレーションカウンタを使用する場合は、ラドン生成容器に移し、これにトルエンベースシンチレータ50 ml を加え、密封して2週間以上放置したのち、白濁するまで容器をよく振りまぜる。日時、保存場所の温度を記録

注11) この操作は、硫酸バリウムに共沈した硫酸カルシウムを除くためである。

注12) メンブランフィルタの場合はエタノールは使えない。フィルタが膨潤する。

注13) 重量測定の結果、硫酸バリウムの回収率が100%を超える場合は(7)～(9)の操作を繰り返す。

注14) メンブランフィルタの場合はよくもえるので注意する。

する。テフロン容器の場合は、そのまま測定試料とする。共栓付三角フラスコの場合は 5.3.1.1(6)～(8)の操作に準じて行う。

b) 炭酸アルカリ分解

- (1) 硫酸バリウムは濾紙とともに白金皿(100ml)に入れ、直火で濾紙を灰化する。
- (2) 一旦放冷し、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ (1 : 1) 4 gを加えて、直火で加熱し、硫酸バリウムが見えなくなるまで融解する。
- (3) 放冷したのち、水20mlを加えて過剰の $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ を溶解し、遠沈管に移す。
- (4) 遠心分離し、上澄み液を傾斜して除く。再び水10mlを加えて遠心分離し、上澄み液を除く。
- (5) $\text{Na}_4(\text{EDTA})$ 溶液10mlを加え、水浴中で85℃に加熱し、よく攪拌しながら沈殿を溶解する。
- (6) 不溶物があれば再び遠心分離し、上澄み液をキュリーびんまたはバブラー管に移す。遠沈管に再び $\text{Na}_4(\text{EDTA})$ 溶液 5 mlを加え遠心分離して上澄み液をキュリーびんまたはバブラー管に移す。
- (7) 100～ 200ml/分の速度で10分間キャリアーガス（窒素ガス，PRガス）を通じ、これを止めた時刻を記録する。
- (8) 2週間以上放置して、ラドンの生成を待つ。

第4章 生物試料（農作物（樹葉を含む）・水産生物）

4.1 概 要

- ・農作物、水産生物に含まれるラジウムを試料の灰化後、酸により溶解し、硫酸バリウム共沈法により、分離・精製する。これを各測定方法により定量する。

試料の採取は「環境試料採取法」（科学技術庁）に従う。

- ・使用可能な測定器

1. 2π ガスフロー比例計数管
2. ZnS (Ag) シンチレーションカウンタ
3. 電離箱およびZnS (Ag) シンチレーションチェンバ
4. 液体シンチレーションカウンタ

4.2 分析操作

化学操作は硫酸バリウム共沈法（A、B法）で行う。

A法は、窓なし 2π ガスフロー比例計数管、ZnS (Ag) シンチレーションカウンタを用いて測定するための前処理法である。 α 線の自己吸収の影響を少なくする目的から、バリウムの担体量13mgと少ない。また、回収率を求めるため、 ^{133}Ba トレーサーを用いる。

B法はラジウムから生成するラドンを分離したのち、電離箱、ZnS (Ag) シンチレーションチェンバ、比例計数管、液体シンチレーションカウンタで測定するための前処理法である。バリウム担体量は、200mgと多い。回収率は重量法で求め、 ^{133}Ba トレーサーは用いない。なお、灰試料中のラジウムは酸により抽出されるが、B法には溶融による全分解法も合わせて記す。

A法： 2π ガスフロー比例計数管、ZnS (Ag) シンチレーションカウンタを用いて、硫酸バリウム沈殿について α 線を測定する。

A-I 試薬および器具

注1)
(試薬)

注1) 試薬は特に規定するもののほかはJIS試薬特級を用いる（付録1参照）。以下、同様。

- (1) バリウム担体溶液 ($13\text{mg Ba}^{2+}/\text{ml}$) : 試薬の水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 30 g を希塩酸に溶かし、水で 1 ℓ とする。
- (2) ^{133}Ba トレーサー容液 ($5 \sim 10\text{Bq}/\text{ml}$)
- (3) 硝酸アンモニウム溶液 ($10\text{w}/\text{v}\%$) ($10\text{g}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 / 100\text{ml H}_2\text{O}$)
- (4) $0.1\text{M Na}_4(\text{EDTA})$ ($45\text{g Na}_4(\text{EDTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 1000\text{ml H}_2\text{O}$)
- (5) 酸 : 塩酸, 硝酸, 硫酸, 硫酸 ($1 + 500$), 酢酸
- (6) アルカリ : アンモニア水, アンモニア水 ($2 + 3$)
- (7) その他 : エタノール

(器具)

- (1) 吸引濾過器 (分離型のものが便利)
- (2) 遠心分離機 (50 または 100 ml の遠沈管が使用可)
- (3) ホットプレート及び赤外線ランプ
- (4) 25mm φ 試料皿

A-2 分解

- (1) 灰試料 1 ~ 5 g をコニカルビーカ ($100 \sim 200\text{ml}$) にいれ ^{133}Ba トレーサー溶液 1 ml を加え乾燥したのち、硝酸 (1 ~ 5 ml) 加え加熱分解する。この際、硝酸を追加する場合は 0.5 ~ 1 ml ずつとし、コニカルビーカには時計皿でふたをする。
注2)
注3)
注4)
- (2) 分解したのち、全量で 60 ml の水を数回に分けてコニカルビーカ ($100 \sim 200\text{ml}$) に加え、内容物をすべて共栓遠沈管 (100 ml 用) に移す。
- (3) バリウム担体溶液 1 ml と硫酸アンモニウム溶液 1 ml とを加え充分混合して水溶液中 ($50 \sim 60^\circ\text{C}$) で 10 ~ 30 分間加温する。冷却したのち、遠心分離 (3000rpm, 20 ~ 30 分間) し、上澄み液はコマゴメピペット ($5 \sim 10\text{ml}$) を用いて捨てる。

A-3 分離・精製

- (1) 硫酸 ($1 + 500$) 20 ml を沈殿物に加え、混和したのち、遠心分離し上澄み液を捨てる。

注2) ケルダールフラスコ (100ml) でもよい。以下同様。

注3) 硫酸・硝酸 ($1 : 1$) の混酸を用いてもよい。

注4) 分解終了は不溶性残渣が白色に変色し、分解液も無色になった時とする。

- (2) 水20mlを沈殿物に加え、混和したのち、遠心分離して上澄み液を捨てる。
- (3) $\text{Na}_4(\text{EDTA})$ 溶液10 mlとアンモニア水(2+3) 5 mlを分解に用いたコニカルビーカ(100～200ml)に加え、器壁に付着するバリウム塩などを加熱溶解してやや冷却する。この溶液を(2)の遠沈管に入れ、水浴中(50～60℃)で約30分間加温して溶解する。
- (4) 室温まで冷却したのち、遠心分離する。上澄み液を別の共栓遠沈管に入れる。
- (5) 水20mlを再び分解に用いたコニカルビーカ(100～200ml)に加え洗浄したのち、洗液を(4)の沈殿に加え、攪拌して遠心分離する。
- (6) 上澄み液は(4)の上澄み液と合わせさらに水を加え、^{注5)} 全量70mlとし、メチルレッド指示薬溶液を1～2滴添加する。硫酸アンモニウム溶液を1 ml加え、よくかき混ぜながら沈殿が生じるまで酢酸を滴下する。
- (7) 沈殿を水浴中(50～60℃)で10～30分間加熱し、冷却したのち遠心分離する。上澄み液は捨てる。
- (8) 沈殿が生じた時刻を記録しておく。
- (9) 硝酸10mlを沈殿物に加え、洗浄して遠心分離する。
- (10) 蒸留水20mlを沈殿物に加え、洗浄して遠心分離する。上澄み液は捨てる。

A-4 に示す方法を用いて測定試料とする。

A-4 測定試料の調製

沈殿物に少量のエタノールまたは水を加えて混和し、あらかじめ秤量した試料皿(ステンレス鋼製25mmφ)に移し、赤外線ランプの下で乾燥する。110℃で恒量と^{注6)}したのち、沈殿を秤量する。2週間以上放置したのち、 2π ガスフロー比例計数管を用いて、 α 線を測定する。回収率は ^{133}Ba を γ 線スペクトロメータで測定して求める。

なお、沈殿をメンブランフィルタなどで濾別し、測定試料を調製してもよい。

B法：電離箱，比例計数管， $\text{ZnS}(\text{Ag})$ シンチレーションチェンバ、液体シンチレーションカウンタを用いてラドンを分離測定する。

注5) 合わせた上澄み液に残渣が混入した場合は、濾紙5種C等で濾過する。

注6) 2週間以上放置して、 ^{224}Ra が充分減衰してから、 ^{226}Ra を測定することが望ましい。充分な放置時間が取れない場合、付録3に従って、 ^{224}Ra の寄与分を計算によって除去することが可能である。

B-I (酸抽出)

B-I-1 試薬および器具

(試薬)

- (1) バリウム担体溶液 ($40\text{mg Ba}^{2+}/\text{ml}$) : 試薬の水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 30 g を希塩酸に溶かし, 水で 1 ℓ とする。
バリウム濃度を標定しておく。
- (2) 融剤: 炭酸ナトリウム (無水顆粒), 炭酸カリウム (無水顆粒)
- (3) 硫酸アンモニウム溶液 ($10\text{w}/\text{v}\%$) ($10\text{g}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 / 100\text{ml H}_2\text{O}$)
- (4) $0.8\text{M Na}_4(\text{EDTA})$ 溶液 ($360\text{g Na}_4(\text{EDTA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} / 1000\text{ml H}_2\text{O}$)
- (5) 酸: 塩酸, 塩酸 (1 + 3), 硝酸, リン酸
- (6) アルカリ: 1M 水酸化ナトリウム溶液 ($40\text{g NaOH} / 1000\text{ml H}_2\text{O}$)
- (7) その他: 過酸化水素水 (30%), エタノール

(器具)

- (1) 吸引濾過器 (分離型のものが便利)
- (2) ホットプレート
- (3) 白金皿 (100 ~ 200 ml)
- (4) メッケーバーナ
- (5) ラドン生成容器および測定容器
 - (a) 液体シンチレーションカウンタ: テフロン製細口びんまたはガラス製共栓付三角フラスコ
 - (b) 電離箱, 比例計数管, $\text{ZnS}(\text{Ag})$ シンチレーションチェンバ: キュリーびん (図 5.3) またはバブラー管 (図 5.6)

B-I-2 分解

- (1) コニカルビーカ (200 ml) ^{注7)} に灰 1 ~ 5 g をはかり取る。
- (2) これに, 硝酸 10 ml を加える。
- (3) 発泡がおさまってから, 過酸化水素 1 ml を加え, 加熱分解し蒸発乾固する。 ^{注8)}

注7) ケルダールフラスコ (100 ml) でもよい。以下同様。

注8) 炭素が残っている場合は, 硝酸 5 ml と過酸化水素水 2 ml を加え蒸発乾固をくり返す。

B-I-3 分離・精製

- (1) 蒸発乾固物に水 100ml と $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{EDTA})$ 塩 20g を加え、水酸化ナトリウム溶液で pH 7～8 とし、加温し溶解する。^{注9)}
- (2) ガラス繊維濾紙 (GA-100) 等で濾別し、水 50ml でコニカルビーカや不溶物を洗浄する。
- (3) 濾液・洗液を合わせ、これにバリウム担体溶液 5 ml を加える。
- (4) 硫酸アンモニウム溶液 10ml 加え、塩酸 (1+3) で pH を 4.0～4.5^{注10)} とし、硫酸バリウムの沈殿を生成させる。
- (5) 加温熟成したのち、傾斜して上澄み液を捨て、水 100ml 加え、硫酸バリウム沈殿^{注11)}を加温洗浄する。
- (6) 放冷したのち、傾斜して上澄み液を捨て、沈殿を重量既知の濾紙 (たとえば 5 種 C) を用いて吸引濾別する。^{注12)}
- (7) 水およびエタノール^{注12)}で沈殿を洗浄し、110℃で乾燥、硫酸バリウムの重量を測定する。
- (8) 以下 B-I-4 に示す方法のいずれかを用いて、測定試料とする。

B-I-4 測定試料の調製

a) 強リン酸分解

- (1) 硫酸バリウムは濾紙とともに白金皿 (100～200ml) に入れ、直火で濾紙^{注13)}を灰化する。
- (2) 放冷したのち、リン酸 10ml を入れ 10 分間ホットプレートで加熱し水分を蒸発させる。
- (3) バーナ上でゆっくり加熱し、硫酸バリウムを分解する。

注9) EDTA は乾固物が水で溶けやすくするために加える。したがって、水に乾固物が容易に溶けた場合はこの操作は省略するか、EDTA の量を減ずるかしてよい。

注10) pH は酸性へ移動させすぎてはいけない。硫酸カルシウムや EDTA が沈殿する。また、アルカリ性では硫酸バリウムが充分沈殿しない。

注11) この操作は、硫酸バリウムに共沈した硫酸カルシウムを除くためである。

注12) メンブランフィルタの場合はエタノールは使えない。フィルタが膨潤する。

注13) メンブランフィルタの場合はよくもえるので注意する。

- (4) 硫酸バリウムの沈殿が見えなくなってから1分間加熱を続け、硫酸を追いつ出したのち、放冷する。
- (5) 水20mlを加え、ガラス棒でかき混ぜながら強リン酸を溶かす。濾紙(5種A)で濾別したのち、水で白金皿と濾紙を洗浄し、合わせて50mlとする。
- (6)の1 キュリーびん(またはラドンバブラー管)に溶液を移し、100～200ml/分の速度で10分間キャリアーガス(窒素ガス、PRガス)を通じ、これを止めた時刻を記録する。密封して、2週間以上放置する。
- (6)の2 液体シンチレーションカウンタを使用する場合は、ラドン生成容器に移し、これにトルエンベースシンチレータ50mlを加え、密封して2週間以上放置したのち、白濁するまで容器をよく振りまぜる。日時、保存場所の温度を記録する。テフロン容器の場合は、そのまま測定試料とする。共栓付三角フラスコの場合は5.3.1.1(6)～(8)の操作に準じて行う。

b) 炭酸アルカリ分解

- (1) 硫酸バリウムは濾紙とともに白金皿(100ml)に入れ、直火で濾紙を灰化する。
- (2) 一旦放冷し、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ (1:1) 4gを加えて、直火で加熱し、硫酸バリウムが見えなくなるまで融解する。
- (3) 放冷したのち、水20mlを加えて過剰の $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ を溶解し、遠沈管に移す。
- (4) 遠心分離し、上澄み液を傾斜して除く、再び水10mlを加えて遠心分離し、上澄み液を除く。
- (5) $\text{Na}_4(\text{EDTA})$ 溶液10mlを加え、水浴中で85℃に加熱し、よく攪拌しながら沈殿を溶解する。
- (6) 不溶物があれば再び遠心分離し、上澄み液をキュリーびんまたはバブラー管に移す。遠沈管に再び $\text{Na}_4(\text{EDTA})$ 溶液5mlを加え遠心分離して上澄み液をキュリーびんまたはバブラー管に移す。
- (7) 100～200ml/分の速度で10分間キャリアーガス(窒素ガス、PRガス)を通じ、これを止めた時刻を記録する。
- (8) 2週間以上放置して、ラドンの生成を待つ。

B-Ⅱ (全分解)

B-Ⅱ-1 試薬および器具

(試薬)

- (1) バリウム担体溶液 ($40\text{mg Ba}^{2+}/\text{ml}$) : 試薬の水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 92 g を希塩酸に溶かし、水で 1 ℓ とする。

バリウム濃度を標定しておく。

- (2) 融剤 : 過酸化ナトリウム (無水顆粒) , 炭酸カリウム (無水顆粒)
(3) 硝酸アンモニウム ($10\text{w}/\text{v}\%$) ($10\text{g}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 / 100\text{ml H}_2\text{O}$)
(4) $0.8\text{M Na}_4(\text{EDTA})$ 溶液 ($360\text{g Na}_4(\text{EDTA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} / 1000\text{ml H}_2\text{O}$)
(5) 酸 : 塩酸, 塩酸 (1 + 1) , 塩酸 (1 + 3) , リン酸
(6) アルカリ : 2M 水酸化ナトリウム ($80\text{g NaOH} / 1000\text{ml H}_2\text{O}$)
(7) その他

(器具)

- (1) ニッケルルツボ (100ml)
(2) 吸引濾過器 (分離型のものが便利)
(3) 遠心分離器 ($250 \sim 300\text{ml}$ のポリエチレン製遠沈管が使用できるもの)
(4) ホットプレート
(5) 白金皿 ($100 \sim 200\text{ml}$)
(6) メッカーバーナ
(7) ラドン生成容器および測定容器
(a) 液体シンチレーションカウンタ : テフロン製 100ml 細口びんまたは、ガラス製共栓付三角フラスコ
(b) 電離箱, 比例計数管, ZnS (Ag) シンチレーションチェンバ : キュリーびん (図5.3) または, バブラー管 (図5.6)

B - II - 2 分解・精製

- (1) ニッケルルツボ (100ml) にバリウム担体 5ml を加え蒸発乾固しておく。
(2) これに、灰 5g をはかり取る。別にブランク用にルツボを用意し、バリウム担体や試薬を試料と同様に加え分析を行う。
(3) 過酸化ナトリウム 25g , 炭酸ナトリウム 15g を加えて、充分混合したのちバーナー上で、徐々に加熱し融解を行う。放冷したのち、融成物を水 200ml で溶解し、沈殿を遠心分離する。

- (4) この沈殿を 2 M水酸化ナトリウム 100mlで 1 回洗浄したのち遠心分離し、充分に可溶性ケイ酸塩類や鉛イオンを除く。
- (5) 沈殿を塩酸（1 + 3）30mlで溶解し、不溶物を濾別する。
- (6) 濾別したのち、水を加え 100mlとし、硫酸アンモニウム溶液10mlを加え、硫酸バリウムを生成させる。
- (7) 加温熟成したのち、傾斜して上澄み液を捨て、水を 100ml加え、硫酸バリウム^{注14)}を加温洗浄する。
- (8) 傾斜して上澄み液を捨て、沈殿を重量既知の濾紙（5 種 C）を用いて吸引濾別する。
- (9) 水及びエタノールで沈殿を洗浄し、110℃で乾燥し、硫酸バリウムの重量を測定^{注15)}して、化学回収率を求める。
- (10) 以下 B - II - 3 に示す方法のいずれかを用いて、測定試料とする。

B - II - 3 測定試料の調製

a) 強リン酸分解

- (1) 硫酸バリウムは濾紙とともに白金皿(100～ 200ml)に入れ、直火で濾紙を灰化する。
- (2) 放冷したのち、リン酸10mlを入れ10分間ホットプレートで加熱し水分を蒸発させる。
- (3) バーナ上でゆっくり加熱し、硫酸バリウムを分解する。
- (4) 硫酸バリウムの沈殿が見えなくなってから 1 分間加熱を続け、硫酸を追い出したのち、放冷する。
- (5) 水20mlを加え、ガラス棒でかき混ぜながら強リン酸を溶かす。濾紙（5 種 A）で濾別したのち、水で白金皿と濾紙を洗浄し、合わせて50mlとする。
- (6)の 1 キュリーびん（またはラドンバブラー管）に溶液を移し、100～ 200ml/分の速度で10分間キャリアーガス（窒素ガス、PR ガス）を通じ、これを止めた時刻を記録する。密封して、2 週間以上放置する。
- (6)の 2 液体シンチレーションカウンタを使用する場合は、ラドン生成容器に移し、

注14) この操作は、硫酸バリウムに共沈した硫酸カルシウムを除くためである。

注15) 重量測定の結果、硫酸バリウムの回収率が 100%を越える場合は(7)～(9)の操作を繰り返す。

これにトルエンベースシンチレータ50mlを加え、密封して2週間以上放置したのち、白濁するまで容器をよく振りまぜる。日時、保存場所の温度を記録する。テフロン容器の場合はそのまま測定試料とする共栓付三角フラスコの場合は 5.3.1に準じて行う。

b) 炭酸アルカリ分解

- (1) 硫酸バリウムは濾紙とともに白金皿(100ml)に入れ、直火で濾紙を灰化する。
- (2) 一旦放冷し、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ (1 : 1) 4 gを加えて、直火で加熱し、硫酸バリウムが見えなくなるまで融解する。
- (3) 放冷したのち、水20mlを加えて過剰の $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ を溶解し、遠沈管に移す。
- (4) 遠心分離し、上澄み液を傾斜して除く。再び水10mlを加えて遠心分離し、上澄み液を除く。
- (5) $\text{Na}_4(\text{EDTA})$ 溶液10mlを加え、水浴中で85℃に加熱し、よく攪拌しながら沈殿を溶解する。
- (6) 不溶物があれば再び遠心分離し、上澄み液をキュリーびんまたはバブラー管に移す。遠沈管に再び $\text{Na}_4(\text{EDTA})$ 溶液 5 mlを加え遠心分離して上澄み液をキュリーびんまたはバブラー管に移す。
- (7) 100～ 200ml/分の速度で10分間キャリアーガス（窒素ガス、PRガス）をじ、これを止めた時刻を記録する。
- (8) 2週間以上放置して、ラドンの生成を待つ。

第5章 測定方法

ラジウム（あるいはラドン）の場合、測定される放射線は壊変生成核種からの放射線を含むため、一般にいう計数効率の概念は複雑となり誤解を生じやすい。そこで、これに代るものとして校正定数（ラジウムあるいはラドン放射能／観測値：Bq／cpmなど）を用いることとする。一般的に校正定数は計数効率、自己吸収、壊変生成核種の生成率などを含み、しかも、前2者はエネルギーにも依存する。標準試料を用いて得られる校正定数は、試料調製から測定までの時間によって変るため、通常の比較測定法ではこの時間を常に同一にするか、あるいは充分長くとることが望ましいがルーチン分析には必ずしも適当ではない。そこで、生成核種に対して生成係数（ラドン放射能を基準とする）なる補正項を用いて時間変化に対応させることとした。例えば、ラジウムを親核種として α 線のみを測定する場合（沈殿試料の α 線測定）は、ラドンの生成率を $B(t)$ として、生成係数を $1 + 3 B(t)$ で表す（1は ^{226}Ra を、3は $^{222}\text{Ra} + ^{218}\text{Po} + ^{214}\text{Po}$ を意味する）。なお、ラドンのように連続崩壊系列の測定においてはその計数誤差は通常のポアソン分布には従わず、測定時間や計数効率に依存する複雑なものとなるが、本法では簡略化のため通常の誤差計算法を用いることとし、95%の信頼度（標準偏差の2倍の誤差）とする。また、本法では、原則として ^{226}Ra のみを分析の対象とするため、試料を調製したのち2週間以上経過した試料を測定するが、 ^{224}Ra も併せて分析する必要があるとき付録3の方法あるいは γ 線スペクトロメトリが適用できる。

5.1 2 π ガスフロー比例計数管による測定

適用できる試料は試料皿に固定された沈殿試料で、測定される核種は ^{226}Ra 、 ^{224}Ra およびその壊変生成核種のうち α 線放出核種である。特徴としては、取扱いが比較的容易であること、測定試料の厚さに応じて自己吸収の影響を受けること、試料によってカウンタ内部が汚染する可能性があること等である。

なお、 ^{224}Ra の定量法については付録3に示した。

5.1.1 測定装置および校正用標準試料

2 π ガスフロー計数装置：2 π ガスフロー比例計数管、前置増幅器、主増幅器、スケーラ、高圧電源、プリンタ、タイマー等一式

比例計数管用ガス：PRガス等

γ線スペクトロメータ : NaI (Tl) シンチレーション検出器またはゲルマニウム半導体検出器, 前置増幅器, 主増幅器, 波高分析器, 高圧電源, プリンタ等一式

化学回収率測定用 ^{133}Ba 標準試料

- (1) 測定用試料皿を数個用意する。試料皿壁へのクリーピング（試料水のはい上り）を防止するため、シリコンワニスを試料皿壁に塗り、充分乾燥する。注2)
- (2) ^{133}Ba 標準試料溶液（～10Bq）を分取し、注1) 試料皿に入れて蒸発乾固する。
- (3) ラッカー等で固定する。

校正用標準試料（付録1 参照）

- (1) ビーカ(100ml) に ^{226}Ra 標準溶液（2Bq）および ^{133}Ba （～10Bq）注1) を加えたもの6試料分を用意する。
- (2) これに、およそ5, 7, 9, 12, 15, 18mgの Ba^{2+} となるようにバリウム担体溶液を加える。
- (3) 各々のビーカに水30mlを加えて希釈し、硫酸アンモニウム溶液（10w/v%）1mlと硫酸（1+19）1mlを加えて混和し、温浴中に0.5時間浸す。
- (4) 放冷したのち、遠心分離し、上澄み液を捨てる。注3)
- (5) 硫酸バリウム沈殿を水で洗浄し、以下、分析試料と同様な方法（水試料A-4）で測定試料を作り、2週間以上放置する。

注1) 2章, 3章, 4章 A法において、分析試料に添加する ^{133}Ba トレーサー溶液と同じものを使用する。

注2) 溶液が塩酸酸性の場合、ステンレス試料皿が腐食されることがあるので硝酸酸性に変えるか、またはアンモニア水で中和する。均一に乾固できないときは、試料皿に濾紙を敷いて固定し、溶液を浸み込ませてから乾固するとよい。

注3) ^{226}Ra 標準溶液が古い場合や、 ^{210}Pb が混入している恐れのある場合は、水試料A-3(3)以下に示したようなEDTAによる精製操作を行う必要がある。

5.1.2 測定

計測器の取扱い方法は、原則として計測器メーカーが指定する使用法に従う。機器の保守点検は定期的に行うことが望ましい。例えば、市販の α 線源等を用いてプラトー特性を数カ月に1度の割合で調べ、またバックグラウンド計数率も定期的に測定する。

- (1) 機器のウォーミングアップはできるだけ長時間行う。できれば常時通電しておく方がよい。
- (2) カウンターガスは、検出器内の空気を完全に置換するまでは測定時より多めに流し、その後メーカーが指定する流速に調製する。
- (3) 印加電圧を使用電圧に設定する。なお、プラトーの低電圧側を使用電圧とするとバックグラウンド計数率が低くなる。
- (4) バックグラウンドを50分以上測定し、バックグラウンド計数率を求める。
- (5) 分析試料を50分間以上測定し、計数率を求める。なお、長時間測定の場合は長時間1回測定するよりは、短時間多数回測定をし、データの統計処理を行う方がよい。

5.1.3 化学回収率

γ 線スペクトロメータ（NaI（Tl）シンチレーション検出器あるいはゲルマニウム半導体検出器）を用いて分析試料および標準試料を測定し、 ^{133}Ba の放射能の比より化学回収率を決定する。

- (1) 化学回収率測定用 ^{133}Ba 標準線源を γ 線スペクトロメータで測定し、 ^{133}Ba スペクトルのうち356 keVピークについて正味計数率 N_a (cpm)を求める。
- (2) 分析試料を測定し、356 keVピークについて正味計数率 N_x (cpm)を求める。

- (3) 化学回収率Rは次のように求められる。^{注4)}

$$R = N_x / N_s \quad \dots\dots\dots (5.1)$$

注4) NaI(Tl)シンチレーション検出器を用いるときは、²²⁶Raの娘核種である²¹⁴Pbの352keVピークが重なるため、²²⁶Raの多い試料ではその寄与分を差し引く必要がある。その方法としては、²²⁶Raのみを含む試料を用いて、²¹⁴Pbの609keVピークを基準にした次の2通りの方法が適用できる。

a) 分析試料のγ線スペクトルを測定したあとで、²²⁶Raのみを含む試料にとり換えてマルチチャンネル波高分析器を引き算モードにし、609keVピークがなくなるまで差し引く。

b) 分析試料の¹³³Baスペクトルを解析して356keVピーク領域および、609keVピーク領域の正味計数値を求め、N_x(356)およびN_x(609)とする。

²²⁶Raスペクトルについて上記と同じチャンネル領域における正味計数値を求め、N_s(356)およびN_s(609)とする。¹³³Baの356keVピークの求めるべき正味計数値N(356)は次式で与えられる。

$$N(356) = N_x(356) - N_x(609) \frac{N_s(356)}{N_s(609)} \quad \dots\dots\dots (5.2)$$

(5.1)式におけるN_xはN(356)を測定時間で除して得られる。

5.1.4 校正定数

5.1.1に述べた方法で調製した校正標準試料を用いて、BaSO₄沈殿重量（単位：mgまたはmg/cm²）に対する校正定数を求める。

- (1) 調製後2週間以上経過した校正標準試料およびバックグラウンドを2πガスフロー計数装置で測定し、正味計数率C（cpm）を求める。
- (2) 標準試料について、試料調製とα線測定までの時間tから生成計数G（t）を求める。計算によりB（t）の値を求め、 $G(t) = 1 + 3B(t)$ とする。ここで、1は²²⁶Raを、3は²²²Ra + ²¹⁸Po + ²¹⁴Poを意味する。
- (3) 標準試料について、5.1.3で述べたように化学回収率を求め、Rとする。
- (4) 校正定数Eは次式によって求められる。

$$E = \frac{A_s \cdot G(t) \cdot R}{C} \quad \dots\dots\dots (5.3)$$

E : 校正定数（Bq/cpm）

C : α線の正味計数率（cpm）

A_s : 標準試料の²²⁶Ra添加量（Bq）

G（t）：生成係数＝1 + 3 B（t）

R : 化学回収率

- (5) 沈殿重量の異なる全ての標準試料について(1)から(4)を行う。
- (6) 横軸にBaSO₄重量X，縦軸に校正定数の逆数E⁻¹をとり、p38，図5.1のよう
に作図する。
- (7) 上記の関係を数式化する。数式としては、 $E^{-1} = a \cdot \exp(-bx)$ などが適用
できる（定数aとbを図または最小二乗法にて求める）。

5.1.5 分析試料の放射能決定

- (1) 分析試料およびバックグラウンドを2πガスフロー計数装置で各々50分間以上測定し、正味計数率C（cpm）および計数誤差（標準偏差）△を求める。

$$C \pm \Delta = \left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \left(\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (5.4)$$

上式において, N_s : 分析試料の α 線計数値

t_s : 分析試料の測定時間 (分)

N_b : バックグラウンドの計数値

t_b : バックグラウンドの測定時間 (分)

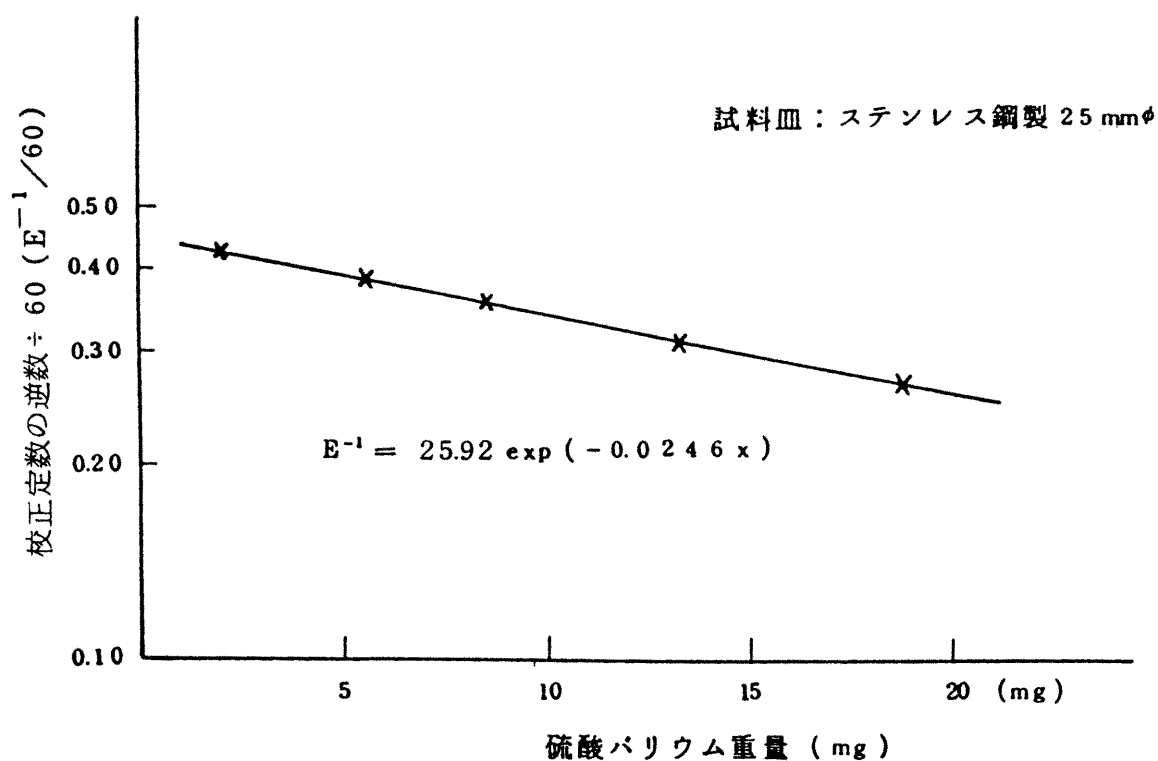


図 5.1 校正定数と試料重量の例

- $$A = \frac{E \cdot C}{G(t) \cdot R}, \quad \Delta A = \left(2 \frac{\Delta}{C} + \Delta_{sys} \right) A \quad \text{注5)} \dots\dots\dots (5.5)$$

 $\Delta s y s$; 系統誤差

- 39 -

5.2 ZnS (Ag) シンチレーションカウンタによる測定

適用できる試料，測定対象放射線および特徴は 5.1 に同じ。

5.2.1 測定装置および校正用標準試料

ZnS (Ag) シンチレーション計数装置

: ZnS (Ag) シンチレーション検出器，増幅器，スケーラ，高圧電源，プリンタ，タイマー等一式

γ 線スペクトロメータ

: NaI (Tl) シンチレーション検出器またはゲルマニウム半導体検出器，前置増幅器，主増幅器，波高分析器，高圧電線，プリンタ等一式

化学回収率測定用 ^{133}Ba 標準試料

- (1) 測定用試料皿を数個用意する。試料皿壁へのクリーピング（試料水のはい上り）を防止するため，シリコンワニス^{注6)}を試料皿に塗り，充分乾燥する。
- (2) ^{133}Ba 標準試料溶液（ $\sim 10\text{Bq}$ ）^{注6)}を分取し，試料皿に入れて蒸発乾固する。^{注7)}
- (3) ラッカー等で固定する。

校正用標準試料（付録 1 参照）

- (1) ビーカ（ 100ml ）に ^{226}Ra 標準溶液（ 2Bq ）および ^{133}Ba （ $\sim 10\text{Bq}$ ）を加えたもの 6 試料分を用意する。
- (2) これに，およそ 5，7，9，12，15，18mg の Ba^{2+} となるようにバリウム担体溶液を加える。
- (3) 各々のビーカに水 30ml を加えて希釈し，硫酸アンモニウム溶液（ $10\text{w/v}\%$ ） 1ml と硫酸（ $1+19$ ） 1ml を加えて混和し，温浴中に 0.5 時間浸す。^{注8)}
- (4) 放冷したのち，遠心分離し，上澄み液を捨てる。

注 6) 2 章，3 章，4 章，A 法において，分析試料に添加する ^{133}Ba トレーサー溶液と同じものを使用する。

注 7) 溶液が塩酸酸性の場合，ステンレス試料皿が腐食されることがあるので硝酸酸性に変えるか，またはアンモニア水で中和する。均一に乾固できないときは，試料皿に濾紙を敷いて固定し，溶液を浸み込ませてから乾固するとよい。

注 8) ^{226}Ra 標準溶液が古い場合や， ^{210}Pb が混入している恐れのある場合は，水試料 A-3(3) 以下に示したような EDTA による精製操作を行う必要がある。

- (5) 硫酸バリウム沈殿を水で洗浄し、以下、分析試料と同様な方法（水試料A－4）で測定試料を作り、2週間以上放置する。

5.2.2 測 定

計測器の取扱い方法は、原則として計測器メーカーが指定する使用法に従う。機器の保守点検は定期的に行うことが望ましい。例えば、市販の α 線源等を用いてプラトー特性を数カ月に一度の割合で調べ、またバックグラウンド計数率も定期的に測定する。

- (1) 機器のウォーミングアップはできるだけ長時間行う。できれば常時通電しておく方がよい。
- (2) 印加電圧を使用電圧に設定する。なお、プラトーの低電圧側を使用電圧とするとバックグラウンド計数率が低くなる。
- (3) バックグラウンドを50分以上測定し、バックグラウンド計数率を求める。
- (4) 分析試料を50分間以上測定し、計数率を求める。なお、長時間測定の場合は長時間1回測定するよりは、短時間多数回測定をし、データの統計処理を行う方がよい。

5.2.3 化学回収率

γ 線スペクトロメータ（NaI（Tl）シンチレーション検出器あるいはゲルマニウム半導体検出器）を用いて分析試料および標準試料を測定し、 ^{133}Ba の放射能の比より化学回収率を決定する。

- (1) 化学回収率測定用 ^{133}Ba 標準線源を γ 線スペクトロメータで測定し、 ^{133}Ba スペクトルのうち356keVピークについて正味計数率 N_s （cpm）を求める。
- (2) 分析試料を測定し、356keVピークについて正味計数率 N_x （cpm）を求める。
- (3) 化学回収率 R は次のように求められる。^{注9)}

$$R = N_x / N_s \quad \dots\dots\dots (5.1)$$

注9) NaI（Tl）シンチレーション検出器を用いるときは、 ^{226}Ra の娘核種である ^{214}Pb の352keVピークが重なるため、 ^{226}Ra の多い試料ではその寄与分を差し引く必要がある。その方法としては、 ^{226}Ra のみを含む試料を用いて、 ^{214}Bi の609keVピークを基準にした次の2通りの方法が適用できる。

- a) 分析試料の γ 線スペクトルを測定したあとで、 ^{226}Ra のみを含む試料にとり換えてマルチチャネル波高分析器を引き算モードにし、609keVピークがなくなるまで差し引く。

- b) 分析試料の ^{133}Ba スペクトルを解析して 356 keV 領域および 609 keV ピーク領域の正味計数値を求め、 $N_x(356)$ および $N_x(609)$ とす。 ^{226}Ra スペクトルについて上記と同チャンネル領域における正味計数値を求め、 $N_a(356)$ および $N_a(609)$ とする。 ^{133}Ba の 356 keV ピークの求めるべき正味計数値 $N(356)$ は次式で与えられる。

$$N(356) = N_x(356) - N_x(609) \frac{N_s(356)}{N_s(609)} \dots\dots\dots (5.2)$$

(5.1)式における N_x は $N(356)$ を測定時間で除して得られる。

5.2.4 校正定数

5.2.1に述べた方法で調製した校正用標準試料を用いて、 BaSO_4 沈殿重量（単位：mgまたはmg/cm²）に対する校正定数を求める。

- (1) 調製後2週間以上経過した校正用標準試料およびバックグラウンドを ZnS(Ag) シンチレーションカウンタで測定し、正味計数率 $C(\text{cpm})$ を求める。
- (2) 標準試料について、試料調製と測定までの時間 t から生成係数 $G(t)$ を求める。計算により $B(t)$ の値を求め、 $G(t) = 1 + 3B(t)$ とする。ここで、1 は ^{226}Ra を 3 は $^{222}\text{Rn} + ^{218}\text{Po} + ^{214}\text{Po}$ を意味する。
- (3) 標準試料について、5.2.3で述べたように化学回収率を求め、 R とする。
- (4) 校正定数 E は次式によって求められる。

$$E = \frac{A_s \cdot G(t) \cdot R}{C} \dots\dots\dots (5.3)$$

E : 校正定数 (Bq/cpm)
 C : α 線の正味計数率 (cpm)
 A_s : 標準試料の ^{226}Ra 添加量 (Bq)
 $G(t)$: 生成係数 $= 1 + 3B(t)$
 R : 化学回収率

- (5) 沈殿重量の異なる全ての標準試料について(1)から(4)を行う。
- (6) 横軸に BaSO_4 重量 X ，縦軸に校正定数の逆数 E^{-1} をとり、P38図 5.1のように作図する。
- (7) 上記の関係を数式化する。数式としては $E^{-1} = a \cdot \exp(-bx)$ などが適用

できる（定数 a と b を図または最小二乗法にて求める）。

5.2.5 分析試料の放射能決定

- (1) 分析試料およびバックグラウンドを $ZnS(Ag)$ シンチレーションカウンタで各々50分間以上測定し、正味計数率 $C(cpm)$ および計数誤差（標準偏差） Δ を求める

$$C \pm \Delta = \left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \left(\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (5.4)$$

上式において、
 N_s : 分析試料の α 線計数値
 t_s : 分析試料の測定時間（分）
 N_b : バックグラウンドの計数値
 t_b : バックグラウンドの測定時間（分）

- (2) γ 線スペクトロメータで分析試料および ^{133}Ba 標準試料を測定し、化学回収率 R を求める(5.2.3参照)。
 (3) 分析試料の調製時から α 線測定時までの時間（ t ）より、生成係数 $G(t)$ を求める(5.2.4参照)。
 (4) $BaSO_4$ 沈殿重量から校正定数 E を求める(5.2.4参照)。
 (5) 分析試料のラジウム放射能 $A(Bq)$ およびその誤差 ΔA を次式より算出する。

$$A = \frac{E \cdot C}{G(t) \cdot R}, \quad \Delta A = \left(2 \frac{\Delta}{C} + \Delta_{sys} \right) A \overset{\text{注10)}}{\dots\dots\dots} (5.4)$$

上式において、
 A : 分析試料のラジウム放射能（ Bq ／測定試料）
 C : α 線の正味計数率（ cpm ）
 $G(t)$: 生成計数 = $1 + 3B(t)$
 E : 重量 X の試料に対する校正定数
 (Bq ／ cpm)
 R : 化学回収率
 Δ_{sys} : 系統誤差

注10) ΔA において、 $2 \frac{\Delta}{C}$ は標準偏差の 2 倍を意味する。

5.3 液体シンチレーション計数装置による測定

適用できる試料はラジウムを含む水溶液試料またはラジウムを吸着したイオン交換樹脂試料で、測定される核種は ^{222}Ra とその壊変生成核種である。特徴は次のとおりである。試料調製が容易で自己吸収がほとんどなく、計数効率が高いが、バックグラウンド計数率が他の測定法にくらべて高い。

一般的な液体シンチレーション測定法においてはクエンチング補正は不可欠なものであるが、本マニュアルによる ^{222}Ra の測定法においては、次の理由によりクエンチング補正を省略化することとする。定常的な試料調製、試薬の純度および測定器の安定性が保証されるならば、クエンチング効果は常に一定である。また、放射線のエネルギーは十分に高く、かつ、設定するウィンドウ幅は大きいためクエンチング効果による計数効率の変化は少ない。

5.3.1 測定装置、器具等および校正用標準試料

5.3.1.1 硫酸バリウム共沈法

液体シンチレーション計数装置：次のうちいずれか一式

- ・低バックグラウンド用液体シンチレーション計数装置（バイアル(100 ml) 使用）^{注11)}
- ・一般用液体シンチレーション計数装置（バイアル（25 ml ）使用）

液体シンチレータ：トルエン（またはキシレン）ベースシンチレータ（以下、液体シンチレータという）

トルエン（またはキシレン）：液体シンチレータ用または特級試薬

蛍光剤：2,5-ジフェニルオキサゾール（PPO），1,4-ビス〔2-（5-フェニルオキサゾール）〕ベンゼン（POPOP），あるいはDMPOPOP，4 g PPO + 0.1 g POPOPを1 ℓトルエン（またはキシレン）に溶解したもの。

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

注11) 通常のシンチレーションカウンタの検出部を改造したものでも使用可能である。

校正用標準試料（付録1参照）およびバックグラウンド測定用試料

- (1) テフロンバイアル(100ml) または、 共栓付き三角フラスコ(100ml) に ^{226}Ra 標準溶液（2 Bq）を正確にはかりとり、リン酸10mlを加え、さらに水を加えて50mlとする。
- (2) 液体シンチレータ50 mlを加え密栓するとともに日時を記録する。
- (3) 恒温室（10℃ぐらいの冷蔵庫でよい）に保存する。
- (4) 2週間以上放置したのち、白濁するまで容器をよく振り混ぜる。この日時および保存場所の温度を記録する。
- (5) テフロンバイアル(100ml) の場合は3時間以上放置したものをそのまま測定試料とする。バイアル（25ml）の場合は(6)～(8)の操作を行う。
- (6) 振り混ぜたのち、およそ5分間静置し、液体シンチレータと水層が完全に分離してから次の操作で液体シンチレータを測定バイアル（25ml）に移す。
- (7) メスピペット（15ml）等を用いて、上記液体シンチレータをすばやく分取し、あらかじめ5 mlの新しい液体シンチレータを入れた測定バイアルに移す。そのさい、分取した液体シンチレータはできるだけ空気にふれさせないように、また気泡を生じないように注意する。^{注12)}
- (8) ただちに密栓する。このようにして同一試料から3個の測定試料を調製することができる。^{注13)}
- (9) バックグラウンド測定用試料は、(1)において ^{226}Ra 標準溶液を加えず他の操作を同じにして調製する。

注12) ラドンは気体であるという認識のもとに、できるだけ密ぺい系でとり扱うよう工夫された器具を用いてもよい。ドライアイス・アルコール等で急速に冷凍してシンチレータのみをとり出すのも一つの方法である。

注13) 密封容器（生成容器または測定バイアル）中におけるラドンの分配：

この方法は標準試料との比較測定を基にしており、容器内の空気、水、液体シンチレータ（トルエンベース）の各容積および温度を一定と仮定して成り立つ。もし、容積比や温度が異なるときは、次の関係を用いて補正することができる。

いま、 C_0 なるラドン濃度の水 V_w (ml)、液体シンチレータ V_r (ml) および、空気 V_a (ml) においてラドン濃度の平衡状態が作られたとすると次の関係が成り立つ。

注13) つづき

$$C_o V_w = C_a V_a + C_r V_r + C_w V_w$$

ただし、 C_a 、 C_r 、 C_w は空気、トルエン、水中での平衡状態におけるラドン濃度である。ここで液体（トルエン、水）と空気中のラドン濃度との比を

$$D_r = \frac{C_r}{C_a}, \quad D_w = \frac{C_w}{C_a} \text{ とすると}$$

$$C_o = \left(\frac{1}{D_r} \frac{V_a}{V_w} + \frac{V_r}{V_w} + \frac{D_w}{D_r} \right) C_r$$

すなわち、3相の容積、分配係数がわかれば C_r を液体シンチレーションカウンタで測ることによって元の水試料のラドン濃度が決定できる。分配係数は、温度が5℃から40℃の範囲において次の式で近似することができる。

$$D_r = 18.2 \exp \left(-\frac{T}{46.5} \right), \quad D_w = \frac{9.12}{17.0 + T}$$

ただし、 T は温度（℃）である。

5.3.1.2 陽イオン交換樹脂捕集

液体シンチレーション計数装置：次のうちいずれか一式

- ・低バックグラウンド用液体シンチレーション計数装置(100 ml バイアル) 使用)
- ・一般用液体シンチレーション計数装置 (25 ml バイアル使用)^{注14)}

液体シンチレータ：乳化シンチレータ：Aquasol IIまたはInsta-gel あるいは相当品

測定バイアル：100 ml テフロン製バイアルまたは25 ml 低カリガラスバイアル

校正用標準試料およびバックグラウンド測定用試料

- (1) 5個のビーカ(200 ml)にそれぞれ ^{226}Ra 標準溶液2Bqをはかりとり、水を加えて100 ml とする。
- (2) 1M NaOH溶液でpH 2～4に合せる。
- (3) 陽イオン交換樹脂(Bio-Rad AG50W-X 8相当品, Na^+ , 50～100メッシュ) 5gを加え、スターラで約30分から1時間かき混ぜる。
- (4) 樹脂が沈降したのち、上澄み液を捨てる。濾紙で樹脂の水分を除く。
- (5) そのまま湿った状態^{注15)}の樹脂を測定用バイアルに入れる。
- (6) 乳化シンチレータ95 ml または15 ml を測定バイアル(100 ml または25 ml)に入れる。
- (7) 日時を記録し、恒温室(10℃ぐらいの冷蔵庫でよい)に2週間以上保存する。
- (8) バックグラウンド測定用試料は、イオン交換樹脂5gを湿らせてバイアルに入れ、(6)と同量の乳化シンチレータを入れて調製する。

5.3.2 測定

測定装置の取扱い方法は機種によって異なるので、機器メーカーのマニュアルや他の文献を参考にされたい。機器は通常通電しておき、機器の保守点検は定期的に行うことが望ましい。機器付属の標準線源あるいは ^{226}Ra 標準試料などを用いて効率等を調べ、またバックグラウンド計数率も定期的に調べておく。市販の液体シンチレーション計数装置あるいは改造された機器を用いる場合でも、マルチチャンネル波高分析器を併用して用いることは、特にクエンチングの影響などを調べるのに有効な方法となる。

注14) 通常のシンチレーションカウンタの検出部を改造したものでも使用可能である。

注15) 乾燥させてはいけない。

- (1) 測定試料は計測する10分以上前にサンプルチェンジャーにセットする。
- (2) 光電子増倍管印加電圧や増幅器ゲインが調節可能な装置では、標準ラジウム試料^{注16)}を用いてあらかじめ印加電圧、増幅器ゲイン、ウインドウ等を設定する。固定式の装置の場合（ ^3H 、 ^{12}C 、 ^{32}P 測定用など）は、 ^{32}P 用チャンネルを使用する。
- (3) 波高値0（ディスクリミネータを0へ補外）から ∞ までとする測定法も適用できるが、バックグラウンド計数率が増大するので、ウインドウによる波高選別の方法が望ましい。
- (4) 分析試料の測定およびバックグラウンド測定では、長時間1回測定するよりは、短時間多数回測定をし、データの統計処理を行う方がよい。

5.3.3 化学回収率

BaSO_4 共沈法では沈殿の重量測定によって化学回収率を決める。イオン交換法では化学回収率を100%と仮定する。

5.3.4 校正定数

5.3.1に述べた方法で調製した校正用標準試料を用いて、校正定数を求める。

- (1) 校正用標準試料およびバックグラウンド測定用試料をサンプルチェンジャーにセットする。
- (2) 印可電圧、増幅器ゲイン、チャンネル幅等を調整して、下限および上限ディスクリミネータが β 線エネルギーで50keVおよび2MeV程度になるようにする（上限ディスクリミネータを無限大としてもよいが、バックグラウンド計数率は増大する）。固定式の装置の場合は ^{32}P 用チャンネルを使用する。
- (3) 計数誤差が3%以下になるまで計数し、バックグラウンド計数を差し引いて正味計数率 C （cpm）を求め^{注17)}る。

注16) α 線ピークの分布は、 β 線エネルギーに換算しておよそ0.3MeVから1.0MeVの辺りに相当する。

注17) 硫酸バリウム共沈法25mlバイアル使用の場合は、同一試料より3個の測定試料が得られるが、計数率の最も低いものを棄却し、2個の試料に対するデータ（計数値、測定時間）の和を用いる。

- (4) 標準試料について、分析試料調製から測定試料調製までの時間（ t ）より生成係数 $G(t)$ を求める。ただし、 $B(t)$ は付録2の数表または計算より求める。

$G(t) = 5 B(t)$ ここで、5は3個の α 線(^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Po)および2個の β 線(^{214}Pb , ^{214}Bi)を意味する。

- (5) 測定試料調製時からの経過時間 t' と計数率の関係を調べ、^{注18)} $t' = 3$ 時間に対する相対値を $D(t')$ とする。

- (6) 校正定数 E は次式によって求められる。

$$E = \frac{A_s \cdot G(t) \cdot D(t')}{C} \quad \dots\dots\dots(5.6)$$

上式において、
 E : 校正定数 (Bq/cpm)
 C : 正味計数率 (cpm)
 A_s : 標準試料の ^{226}Ra 添加量 (Bq)
 $G(t)$: 生成係数 $= 5 B(t)$
 $D(t')$: 測定試料調製3時間後の係数率に対する t 時間後の係数率の比

注18) 共沈法25mlバイアルの場合のように、ラドンを含む液体シンチレータのみをバイアルに移し換えて測定するときは、調製後3時間ぐらいまでは娘核種の生成によって計数率が増加し、調製後およそ3時間以後は ^{222}Rn の半減期で計数率が減少する。しかし、 ^{226}Ra をもバイアル中に含む場合（イオン交換法）は、調製後3時間ではほぼ一定の計数率となるが場合によっては30時間ぐらいまでは数%程度計数率が減少することがある。

5.3.5 分析試料の放射能決定

- (1) 測定試料およびバックグラウンド測定用試料を液体シンチレーション計数装置で測定し、正味計数率 C (cpm) および計数誤差 (標準偏差) Δ を求める。

$$C \pm \Delta = \left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \left(\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_B}{t_B^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (5.7)$$

ただし, N_s : 測定試料の計数値

t_s : 測定試料の測定時間 (分)

N_B : バックグラウンド試料の計数値

t_B : バックグラウンド試料の測定時間 (分)

- (2) 分析試料の試料調製時から測定試料調製時までの時間より、生成係数 $G(t)$ を求める(5.3.4(4)参照)。
- (3) 測定試料調製時から測定時までの時間 t' より $D(t')$ を求める。
- (4) 分析試料のラジウム放射能 A (Bq) および、その誤差 ΔA を次式より算出する。

$$A = \frac{E \cdot C}{G(t) D(t') \cdot R}, \quad \Delta A = \left(2 \frac{\Delta}{C} + \Delta_{sys} \right) A \quad \text{注19)} \quad \dots\dots\dots (5.8)$$

ただし, A : 分析試料のラジウム放射能 (Bq/測定試料)

C : 正味計数率 (cpm)

$G(t)$: 生成係数 = $5 B(t)$

$D(t')$: 測定試料調製から測定までの時間 t' による計数率
の変化率

E : 校正定数 (Bq/cpm)

R : 化学回収率

Δ_{sys} : 系統誤差

注19) ΔA において, $2 \frac{\Delta}{C}$ は標準偏差の 2 倍を意味する。

5.4 気体封入型電離箱による測定

溶液中のラジウムから生成したラドンをキャリアーガス（窒素ガス）にて電離箱に封入し、電離電流よりラジウム放射能を決定する。特徴としては、装置が比較的簡単なこと、 ^{224}Ra の影響が少ないこと、封入操作にやや手間がかかること、電離箱内部に短寿命核種が付着すること等である。

5.4.1 測定装置および校正用標準試料

気体封入型電離箱 : 内容積が1～2ℓのもので気密性のよいもの。

振動容量電位計 : 電荷積分測定法ができるもの。

ラドン封入装置 : p 52図 5.2参照, 真空ポンプ, 窒素ガスボンベ等を含む。

ラドン生成容器 : キュリーびん（図 5.3）

校正用標準試料およびバックグラウンド測定用試料

標準試料は分析試料と同一の条件（容器、容積、試薬等）をもつものであることが望ましい。

第1章から第4章における測定試料の調製に準じて、次のように調製する。

- (1) 分析試料の調製と同様に、同量のバリウム担体を数個のラドン生成容器にとり、各々に $4 \times 10^{-2} \sim 1 \text{ Bq}$ の ^{226}Ra 標準溶液を加え、さらに水を加えて同じ容積になるようにする。
注20)
- (2) ラドン生成容器に 100～200ml/分の速度で10分間キャリアーガス（窒素ガス）を流してバブリングし、密閉して2週間以上放置する。
- (3) バックグラウンド用としては、(1)において ^{226}Ra 標準溶液を加えないものとする。

5.4.2 電離箱へのラドン封入

- (1) 電離箱及びキュリーびんをp 52図 5.2のようにセットし、真空ポンプを作動させる。
- (2) コックHを開きGまでを排気する。
- (3) 次にコックG、F、Eの順に徐々に開き、コックDまでを排気する。
- (4) コックHを閉じ、H-D間のリークの無いことをマノメータで確認する。
- (5) コックEを閉じ、コックC、D、Bの順に徐々に開く。

注20) 測定試料を調製する際、強リン酸分解による場合は、リン酸（10ml）を生成容器に加え、炭酸ナトリウム融解による場合は、 $\text{Na}_4(\text{EDTA})$ 溶液（15ml）を加える（2.2.1 B-3参照）。

- (6) コック E, F, G を徐々に開き、キュリーびん内のラドンガスを電離箱に導く。
- (7) コック A をきわめて徐々に開き、キャリアーガスを通じる。
- (8) 電離箱内が 1 気圧になったら、キャリアーガスを止め、コック G を閉じる。この時刻を記入する。
- (9) 電離箱を取りはずす。

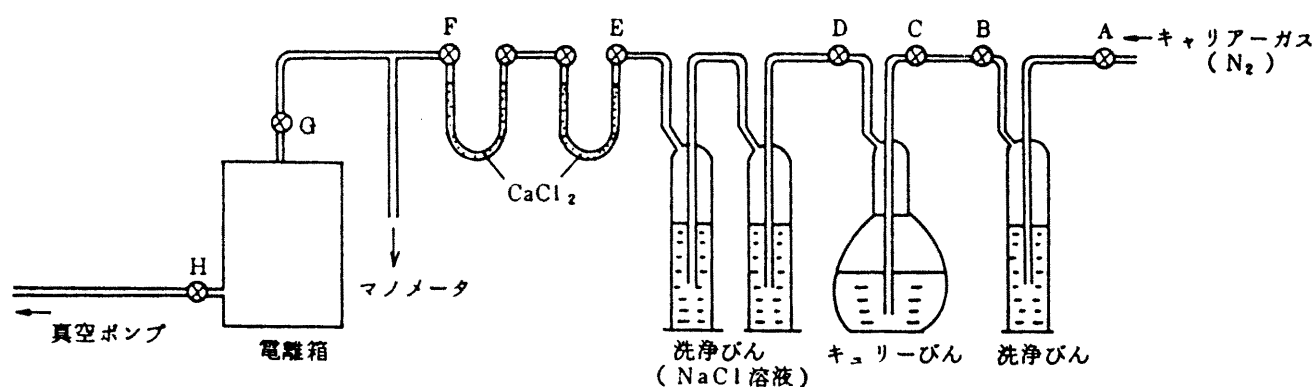


図5.2 ラドン封入装置の例

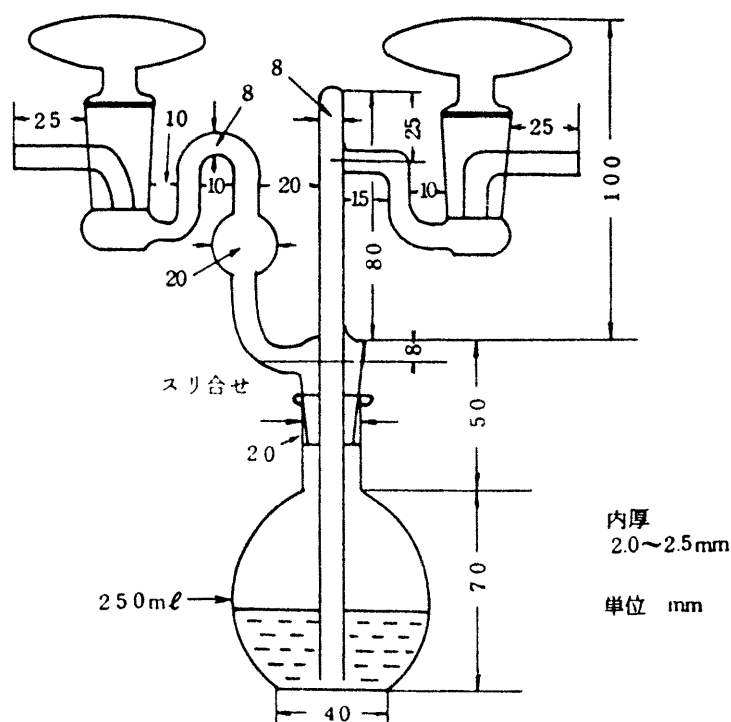


図5.3 キュリーびんの例

5.4.3 測 定

- (1) 5.4.2に述べた封入操作で、ラドンを含むキャリアーガス（窒素ガス）を電離箱に封入する。
- (2) 日時、封入圧力、温度等を記録する。
- (3) 封入したのち、電離箱を封入装置よりとりはずし、娘核種の放射平衡を待つため、ほぼ3時間放置する。
- (4) 電離箱を振動容量電位計にセットし、測定モードを電荷積分モード（表示はミリボルト単位）にして機器の安定性を確認する。
- (5) 測定開始時刻（ t_1 ）における指示電位（ V_1 ）を読み、数10分から数時間測定して終了時刻（ t_2 ）における指示電位（ V_2 ）を読みとる。
- (6) 測定終了後は窒素ガスにて電離箱内を数回洗浄する。^{注21)}

5.4.4 校正定数

- (1) バックグラウンド用試料を用いて5.4.2のようにキャリアーガス（窒素ガス）を封入し、5.4.3(4)および(5)に準じてバックグラウンドを測定する。電位増加率

$$C_B = (V_{B2} - V_{B1}) / (t_{B2} - t_{B1}) \text{ をもとめる。}$$

- (2) 校正用標準試料を5.4.2で述べた方法を電離箱に封入する。
- (3) 5.4.3に述べた方法で測定し、
電位増加率 $C_S = (V_{S2} - V_{S1}) / (t_{S2} - t_{S1})$ を求める。
- (4) 校正用標準試料の調製時から封入するまでの時間 t より生成係数 $G(t)$ を求める。付録2の数表または計算より $B(t)$ を求め、 $G(t) = 3B(t)$ とする。
ここで3は $^{222}\text{Ra} + ^{218}\text{Po} + ^{214}\text{Po}$ を意味する。
- (5) ラドン入から測定までの時間 t' よりラドンの減衰補正項 $D(t')$ を求める（ただし、 t' は3時間以上）。

- (6) 校正定数 E は次式で求められる。

$$E = \frac{A_S \cdot G(t) \cdot D(t')}{C_S - C_B} \quad \dots\dots\dots (5.9)$$

注21) ラドン娘核種はガスで洗浄したのちも、電離箱内壁に付着しているが、3時間以上放置すればほとんど減衰する。

上式において、
 E : 校正定数〔(Bq) / (mV/秒)〕
 C_s : 標準試料の電位増加率 (mV/秒)
 C_B : バックグラウンドの電位増加率 (mV/秒)
 A_s : 標準試料の ^{226}Ra 添加量 (Bq)
 $G(t)$: 生成係数 = $3B(t)$
 $D(t')$: ラドンの減衰補正項

5.4.5 分析試料の放射能決定

- (1) バックグラウンド測定用試料を用い、5.4.2の方法でキャリアーガスを封入（1気圧）し、3時間後に5.4.3のように測定する。その電位増加率を C_B とする。
- (2) 測定が終了したら上記電離箱を窒素ガスで数回洗浄する。
- (3) 分析試料を用い、5.4.2の方法でキャリアーガスと共にラドンを封入（1気圧）し、3時間後に5.4.3のように測定する。その電位増加率を C_s とする。
- (4) 試料調製からラドン封入までの時間 t より生成係数 $G(t)$ を求める(5.4.4(4)参照)。
- (5) ラドン封入から測定までの時間 t' より減衰補正 $D(t')$ を求める。
- (6) 分析試料のラジウム放射能 A は次式より求められる。

$$A = \frac{E \cdot (C_s - C_B)}{G(t) \cdot D(t') \cdot R} \quad \dots\dots\dots (5.10)$$

上式において、
 A : 分析試料のラジウム放射能 (Bq/測定試料)
 E : 校正定数 Bq (mV/秒)
5.4.4参照
 C_s : 分析試料の電位増加率 (mV/秒)
 $= (V_{s2} - V_{s1}) / (t_{s2} - t_{s1})$
 C_B : バックグラウンドの電位増加率 (mV/秒)
 $= (V_{B2} - V_{B1}) / (t_{B2} - t_{B1})$
 $G(t)$: 生成係数 = $3B(t)$
 $D(t')$: ラドンの減衰補正項
 R : 化学回収率

5.5 ZnS (Ag) シンチレーションチェンバによる測定

溶液中のラジウムより生成したラドンをキャリアーガス（ヘリウムガス）と共に ZnS (Ag) チェンバに封入し、シンチレーションカウンタで α 線を計測してラジウム放射能を決定する。

特徴としては、装置が簡単なこと、 ^{224}Ra による影響が少ないこと、チェンバ内部に短寿命核種が付着すること等である。

5.5.1 測定装置および校正用標準試料

ZnS (Ag) シンチレーションチェンバ：内容積が 100～200ml のもので気密性のよいもの

係数装置：光電子増倍管をセットした暗箱、前置増幅器、主増幅器、高圧電源、プリンタ等一式

通常のシンチレーションカウンタの検出部を改造したもの、たとえばチェンバ交換時には高圧電源が切れるようになっているものがよい。

ラドン封入装置：図 5.4 参照、真空ポンプ、ヘリウムガスボンベ等を含む。

ラドン生成容器：バブラー管（p 60, 図 5.6 参照）、キュリーびん（p 52, 図 5.3 参照）等

校正用標準試料およびバックグラウンド測定用試料（付録 1 参照）

：5.4.1 に準ずる。ただし、キャリアーガスはヘリウムガスを用いる。

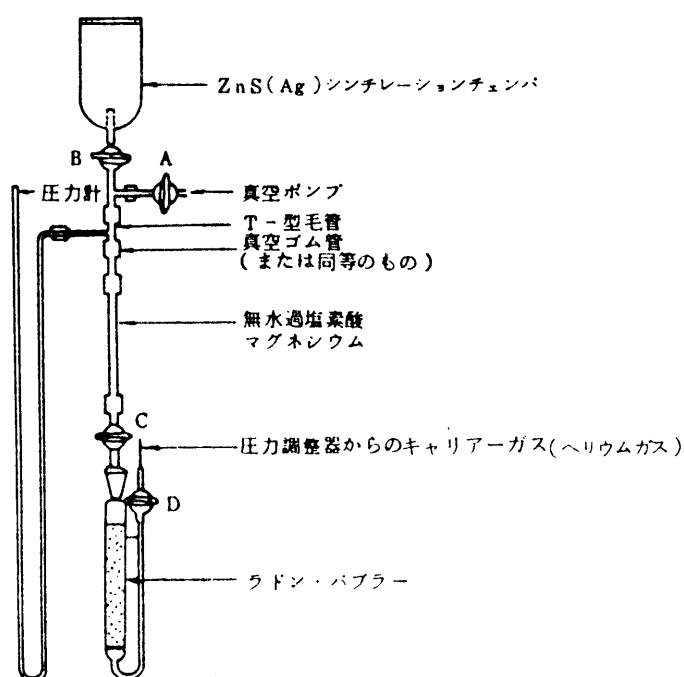


図5.4 ラドン封入装置の例

5.5.2 ZnS (Ag) チェンバへのラドンの封入

- (1) ZnS (Ag) シンチレーションチェンバとバブラー管を図 5.4のようにセットし、真空ポンプを作動させる。
- (2) コックA, コックBを開き, ZnS (Ag) チェンバを排気する。
- (3) Aを閉じ, リークの無い事を圧力計で確認する。
- (4) Dを開き, バブラー内の泡立ちに注意しながら徐々にCを開く。
- (5) ZnS (Ag) チェンバが1気圧になったら, Dを閉めキャリアーガスを止める。
- (6) コック, C, Bを閉じる。この時刻を記録する。
- (7) ZnS (Ag) チェンバを取りはずし, 暗箱内の光電子増倍管に取り付ける。^{注22)}

5.5.3 測定

- (1) バックグラウンド測定用試料を用いて 5.5.2の方法でキャリアーガス（ヘリウムガス）を封入し, 3時間後に測定を開始する。
- (2) 検出器をとり付け, 印加電圧を α 線プラトー領域の所定の電圧に設定する。その際プラトーの低電圧側を使用電圧とするとバックグラウンド計数が低くなる。
- (3) バックグラウンドを t_B (分) 測定し, 計数率 C_B (cpm) を求める。
- (4) 同一のZnS (Ag) チェンバに試料からのラドンを 5.5.2の方法でキャリアーガスと共に封入し, 3時間後に測定を開始する。
- (5) t_S (分) 測定し, 計数率 C_S (cpm) を求める。なお, 長時間測定の場合は, 長時間1回測定するよりは短時間多数回測定をし, データの統計処理を行う方がよい。

注22) 1. 電離箱では, 電離箱内の空間が有感部分であるのに対して, ZnS (Ag) チェンバではZnS (Ag) が塗布されている表面が有感部分である。従って, 大きなチェンバでは検出効率が低下するため, 大容積のチェンバは望ましくない。

効率よく封入するには, 例えば図 5.4の封入装置において, バブラー管の容積や配管等のデッドスペースをできるだけ小さくする。あるいは, 冷却した活性炭トラップや液体窒素トラップ（ラドンの凝固点は -152°C ）等を用いて濃縮する方法も有効である。

2. キャリアーガスの純度にはほとんど影響を受けないので, ガスの精製にはあまり留意する必要はない（水滴の付着を防止する程度でよい）。

(6) 測定が終了したら、キャリアーガスでZnS (Ag) チェンバを数回洗浄する。

5.5.4 校正定数

- (1) 5.5.2に準じて校正用標準試料のラドンをZnS (Ag) チェンバに封入する。
- (2) 5.5.3に準じて計数し、正味計数率 C (cpm) = $C_s - C_B$ を求める。
- (3) 試料調製から測定までの時間 t より生成計数 $G(t)$ を求める。計算により $B(t)$ の値を求め、 $G(t)$ の値を求め、 $G(t) = 3 B(t)$ とする。ここで、3は $^{223}\text{Rn} + ^{218}\text{Po} + ^{214}\text{Po}$ を意味する。
- (4) ラドン封入から測定までの時間 t' より減衰補正項 $D(t')$ を求める。
- (5) 校正定数 E は次式により求められる。

$$E = \frac{A_s \cdot G(t) \cdot D(t')}{C} \quad \dots\dots\dots(5.11)$$

上式において、 E : 校正定数 (Bq/cpm)
 C : α 線の正味計数率 (cpm)
 A_s : 標準試料の ^{226}Ra 添加量 (Bq)
 $G(t)$: 生成係数 = $3 B(t)$
 $D(t')$: ラドン封入から測定までの減衰補正項

5.5.5 分析試料の放射能決定

- (1) 5.5.3に準じて、分析試料およびバックグラウンドを、各々50分間以上測定し、正味計数率 C (cpm) および計数誤差 (1標準偏差) Δ を求める。

$$C \pm \Delta = \left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \left(\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_B}{t_B^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots(5.12)$$

上式において、 N_s : 分析試料の計数値
 t_s : 分析試料の測定時間 (分)
 N_B : バックグラウンドの計数値
 t_B : バックグラウンドの測定時間 (分)

- (2) 分析試料の調製からラドン封入までの時間 t より生成計数 $G(t)$ を求める (5.5.4(3)参照)。

- (3) 封入から測定までの時間 t' よりラドンの減衰補正項 $D(t')$ を求める。
- (4) 分析試料のラジウム放射能 A Bq およびその誤差 ΔA を次式より算出する。

$$A = \frac{E \cdot C}{G(t) \cdot D(t') \cdot R}, \quad \Delta A = \left(2 \frac{\Delta}{C} + \Delta_{\text{sys}} \right) A \quad \text{注23)} \dots\dots\dots (5.13)$$

上式において、

- A : 分析試料のラジウム放射能 (Bq/測定試料)
- C : α 線の正味計数率 (cpm)
- E : 校正定数 (Bq/cpm)
- $G(t)$: 生成係数 = $3 B(t)$
- $D(t')$: ラドンの減衰補正項
- R : 化学回収率
- Δ_{sys} : 系統誤差

注23) ΔA において、 $2 \frac{\Delta}{C}$ は標準偏差の 2 倍を意味する。

5.6 比例計数管による測定

溶液中のラジウムから生成したラドンをキャリアーガス（比例計数管用ガス：PRガス等）と共に比例計数管に封入し、 α 線計数率よりラジウム放射能を決定する。特徴としては、計数効率が高く、 ^{224}Ra の影響が少ないが、キャリアーガスの純度に影響されやすいこと等である。

5.6.1 測定装置および校正用標準試料

気体封入型比例計数管：内容積が1～2ℓのもので気密性のよいもの。^{注24)}

計数装置：高圧電源、増幅器、スケーラ等一式

封入装置：図 5.5参照、真空ポンプ、キャリアーガス（PRガス等）等を含む。

ラドン生成容器：バブラー管（図5.6）

校正用標準試料およびバックグラウンド用試料（付録1参照）

5.4.1 に準ずる。ただし、キャリアーガスはPRガスを用いる。

5.6.2 比例計数管へのラドン封入

- (1) バブラー管で生成したラドンを比例計数管（A）に移すときには次の手順に従って行う。
- (2) 閉じたバブラー管を図 5.5のようにセットし、コックbを閉じて、三方コックaから真空ポンプを用いて、比例計数管内を排気する。真空ポンプへの系を閉じて、比例計数管内および乾燥容器内を真空に保つ。
- (3) PRガスの溜めDにPRガスを満し、コックcおよびdを開いたのち、コックb^{注25)}を徐々に開きPRガスとともに、バブラー管内のラドンを比例計数管に移す。
- (4) ガス溜めDとEの水面を同一平面に保ち、比例計数管内の気圧を1気圧としたのち、コックaで比例計数管を閉じる。
- (5) PRガスが充填した比例計数管を3時間放置する。比例計数管内の電圧を徐々に上昇させ、所定の電圧に保ち、一定時間計数を行う。

計数後は、電圧を徐々に低下させ、電源を切り、比例計数管内のPRガスを真空ポンプで排気する。^{注26)} バブラー管を除いたのち、再びPRガス溜めを用いて、比例計数管内にPRガスを満たして管内を洗浄する。

注24) 比例計数管はステンレス・スチール製の箱などで、静電遮蔽をほどこす。

注25) 除湿剤として、シリカゲルを用いると、ラドンの一部が吸着されることがあるので、特に注意する必要がある。

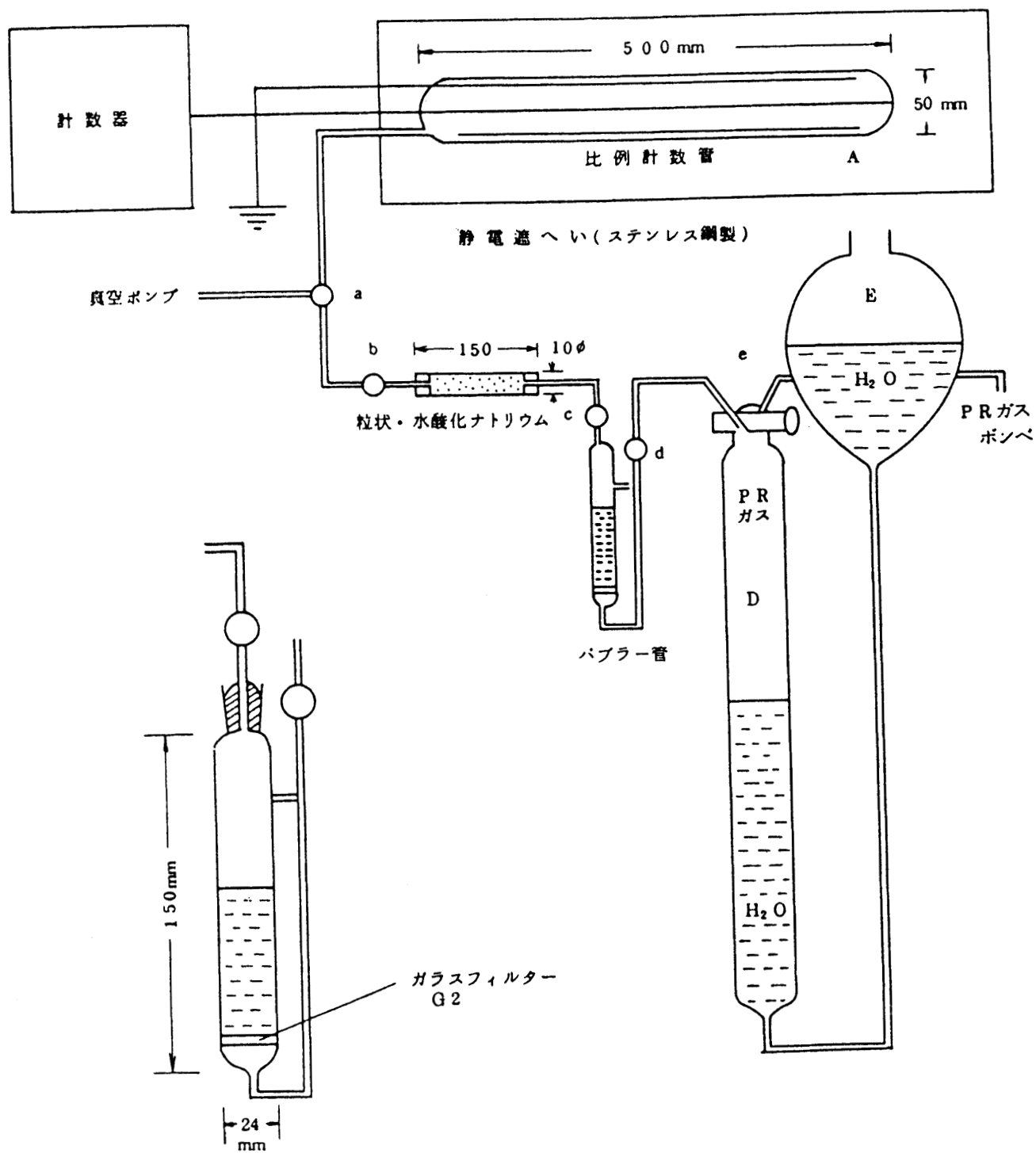


図 5.5 ラドン封入装置の例

図 5.6 バブラー管の例

5.6.3 測 定

- (1) バックグラウンド測定用試料を用いて 5.6.2の方法でPRガスを封入し、3時間後に測定を開始する。
- (2) 印加電圧を α 線プラトー領域の所定の電圧に設定する。
- (3) バックグラウンドを t_B (分) 測定し、計数率 C_B (cpm) を求める。
- (4) 同一の比例計数管に試料からのラドンを 5.6.2の方法でPRガスとともに封入し、3時間後に測定を開始する。
- (5) t_s (分) 測定し、計数率 C_s (cpm) を求める。なお、長時間測定の場合は、長時間1回測定するよりは短時間多数回測定をし、データの統計処理を行う方がよい。
- (6) 測定が終了したら、PRガスで比例計数管内を数回洗浄する。

5.6.4 校正定数

- (1) 5.6.2に準じて校正用標準試料のラドンを比例計数管に封入する。
- (2) 5.6.3に準じて計数し、正味計数率 C (cpm) $= C_s - C_B$ を求める。
- (3) 試料調製と測定までの時間 t から生成計数 $G(t)$ を求める。付録、2の数表、計算により $B(t)$ の値を求め、 $G(t) = 3B(t)$ とする。ここで、3は $^{223}\text{Rn} + ^{218}\text{Po} + ^{214}\text{Po}$ を意味する。
- (4) ラドン封入から測定までの時間 t' より減衰補正項 $D(t')$ を求める。
- (5) 校正定数 E は次式により求められる。

$$E = \frac{A_s \cdot G(t) \cdot D(t')}{C} \dots\dots\dots (5.14)$$

上式において、 E : 校正定数 (Bq/cpm)
 C : α 線の正味計数率 (cpm)
 A_s : 標準試料の ^{226}Ra 添加量 (Bq)
 $G(t)$: 生成係数 $= 3B(t)$
 $D(t')$: ラドン封入から測定までの減衰補正項

5.6.5 分析試料の放射能決定

- (1) 5.6.3に準じて、分析試料およびバックグラウンド測定用試料を、各々50分以上測定し、正味計数率 C (cpm) および計数誤差 Δ (1標準偏差) を求める。

$$C \pm \Delta = \left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \left(\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_B}{t_B^2} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (5.15)$$

上式において、
 N_s : 分析試料の計数値
 t_s : 分析試料の測定時間（分）
 N_B : バックグラウンド試料の計数値
 t_B : バックグラウンド試料の測定時間（分）

(2) 分析試料の調製からラドン封入までの時間 t より生成係数 $G(t)$ を、封入から測定までの時間 t' よりラドンの減衰補正項 $D(t')$ を求める。

(3) 分析試料のラジウム放射能 A (Bq) およびその誤差 ΔA を次式より算出する。

$$A = \frac{E \cdot C}{G(t) \cdot D(t') \cdot R}, \quad \Delta A = \left(2 \frac{\Delta}{C} + \text{sys} \right) A \quad \text{注27)} \dots\dots\dots (5.16)$$

上式において、
 A : 分析試料のラジウム放射能 (Bq/測定試料)
 C : α 線の正味計数率 (cpm)
 E : 校正定数 (Bq/cpm) (5.6.4参照)
 $G(t)$: 生成係数 = $3 B(t)$
 $D(t')$: ラドンの減衰補正項
 R : 化学回収率
 Δsys : 系統誤差

注27) ΔA において、 $2 \frac{\Delta}{C}$ は標準偏差の2倍を意味する。

5.7 ゲルマニウム γ 線スペクトロメータによる測定

^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra の定量は、それぞれの壊変生成核種である ^{208}Tl , ^{214}Pb および ^{214}Bi , ^{228}Ac から放出される γ 線を測定して行う。

特徴は次のとおりである。 γ 線は試料内で吸収される割合が α 線や β 線に比較して小さいため、化学分離等による測定試料の調製を省略することができる。また、スペクトル解析により、 ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra の同位体分析ができる。

測定試料は、土壌ならびに灰化物試料、水試料中のラジウムを捕集した硫酸バリウム沈殿、イオン交換樹脂などである。

5.7.1 装置および校正用標準試料

ゲルマニウム γ 線スペクトロメータ

ゲルマニウム半導体検出器：相対効率19%以上，FWHM 2 keV以下

波高分析器：4096または8192チャンネル

その他：リニアアンプ，高圧電源，データ処理装置等一式

校正用標準試料（付録1参照）

試料の種類に応じて、異なるマトリックスをもつ標準試料 5.7.2に準じて作製する。土壌と灰化物試料に対してはアルミナ(100～200メッシュ)を、イオン交換樹脂と硫酸バリウム沈殿には各々同一の物質をマトリックスとして用いる。上記マトリックスに標準ラジウム水溶液（5 Bq，マトリックス容量とほぼ同一容量）を加え、攪拌しながら乾燥し充分均一な母材を作る。それらを 5.7.2に述べるように、測定容器に入れて数種類の厚さのものを調製する。

5.7.2 測定試料の調製

- (1) 土壌，灰化物，硫酸バリウム沈殿，イオン交換樹脂等の試料を容器に入れ，正味重量 W_g をはかる。
- (2) 図 5.7に示される道具を用いて，容器内径に合わせて作られた中蓋と共に試料上面より加圧整形し，軟質充填材（シリコンゴム等）を周りに詰めて密閉する。
- (3) 発泡スチロールビーズ（2～3 mm ϕ ，市販品あり）等を多めに詰めて，容器の蓋をする。（図 5.8参照）。
- (4) 試料の厚さを数点測り，その平均値 h を求める。
- (5) 次の項目を記したラベルを貼る。

試料名および番号

試料重量 W (g)

試料厚 h (cm)

密度 ρ (g/cm³)

封入年月日

(6) 2週間以上放置する。

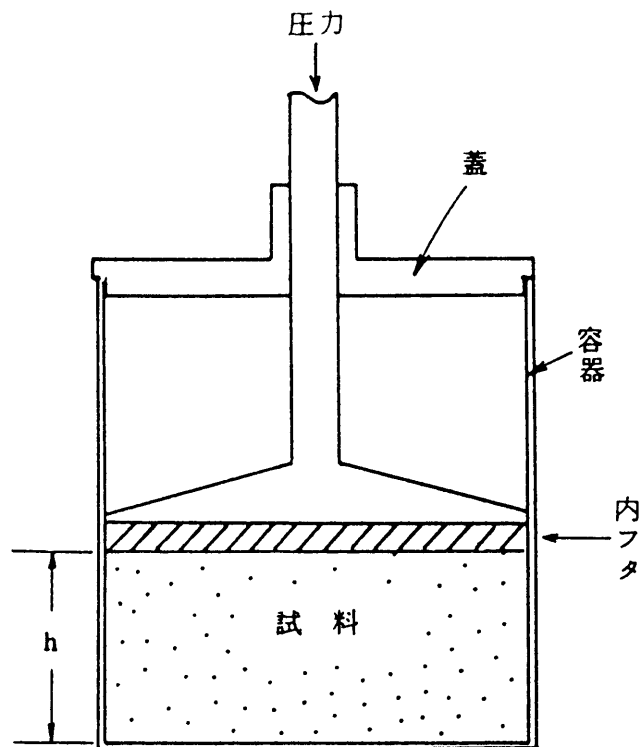


図5.7 粉末試料の詰め方の例

5.7.3 測定

(1) 使用するゲルマニウム検出器は、外部放射線に対して充分のしゃへい能力をもつしゃへい体で囲まれていなければならない。等価鉛厚10cm以上でウラン系列およびトリウム系列核種の含有量の少ないものが望ましい。

波高分析器(MCA)は4kチャンネル以上のものを用い、チャンネル幅は0.5keV/chとするのが一般的である。

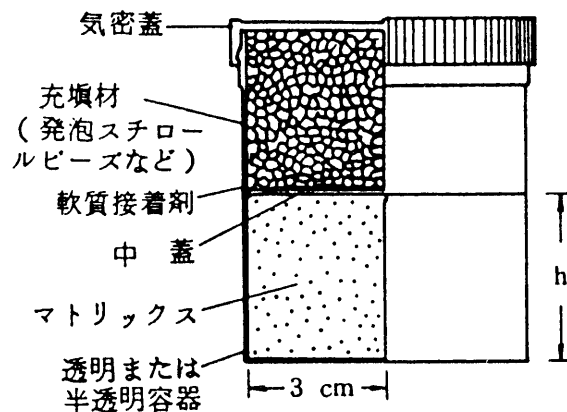


図5.8 測定試料の例

- (2) ほぼ放射平衡に達した試料を検出器エンドキャップ真上に中心を合わせて置く。
- (3) 測定時間は少なくとも 10^4 秒以上，測定系の安定性が保証されるならば数日間測定して計数誤差をできるだけ小さくする。
- (4) データ解析の対象となる核種および γ 線エネルギーは表5.1 に示すものであり，これらは効率，データ解析および放出比の信頼性等の条件を考慮して選ばれたものである。とくに， ^{228}Ra と ^{224}Ra については非平衡に注意しなければならない。

表5.1 測定対象核種と γ 線エネルギーおよび放出比 ***

分析核種	エネルギー k e V	放出比 (%)	核 種
^{226}Ra	609.31 ₁	46.1 ₁₂	^{214}Bi
	351.99 ₈	36.7 ₁₀	^{214}Pb
^{224}Ra	583.14 ₂	85.8 ₁₀ *	^{208}Tl
	2614.47 ₁ **	99.8 *	^{208}Tl
^{228}Ra	911.2 ₂	27.0 ₂₀	^{228}Ac

* ^{224}Ra の放射能に換算するには 0.360をかけた放出比を用いる。

** 4 k c h MCAを 0.5 k e V / c hとして用いるときはこのピークは測定できない。

*** データは，Table of Isotopes 7 th edによる。

5.7.4 データ解析

スペクトル解析：ピーク面積の求め方

(1) 表 5.1に掲げたエネルギーのピークについて，以下に述べる計数値積算によって注28) ピーク面積を求めることができる。

(2) 原則として，ピークのFWHM (c h)を基準にして次のように決定する。

ピーク中心をp (c h)，そのピークに対する半値幅をFWHM (c h)として，ピークの低エネルギー側の境界 ℓ および高エネルギー側の境界hを次のように定義

注28) 複合ピークの解析が可能な方法を用いるならば，表 5.1に掲げたエネルギー以外のピークをも解析することができる。

する。

$$\ell \approx p - 1.6 \quad \text{FWHM}$$

$$h \approx p + 1.4 \quad \text{FWHM} \quad \dots\dots\dots (5.18)$$

$$h - \ell \approx 3 \quad \text{FWHM}$$

ℓ は少数点以下を切り捨てて整数とし、 h は四捨五入して整数とする。このように ℓ と h を決めるのは、低エネルギー側におけるテイリングを考慮しているためである。ベースライン領域 ($\ell'' \sim \ell'$ および $h' \sim h''$) を次のようにして決める。

$\ell' = \ell - m$ とし、 m は 0 から $3ch$ の適当な値とする。 $h = h + m$ とし、 m は 0 または $1ch$ とする。

- (3) 前項で決めた解析領域 ($\ell'' \sim \ell'$ 、 $\ell \sim h$ 、 $h' \sim h''$) においてピーク領域 ($\ell \sim h$) の積算計数値 N_p 、低エネルギー側ベースライン領域 ($\ell'' \sim \ell'$) の積算計数値 N_ℓ および高エネルギー側ベースライン領域 ($h' \sim h''$) の積算計数値 N_h を次のようにして求める。ただし、チャンネルの計数値を n_i とする。

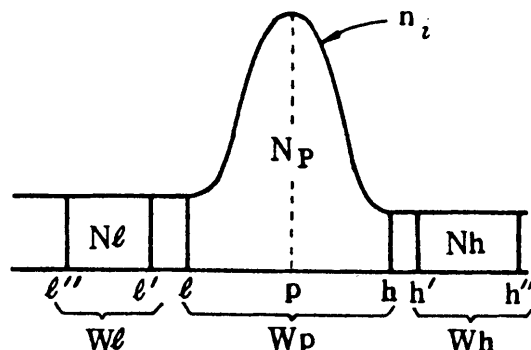


図5.9 計数値積算法による
ピーク面積の求め方

$$N_p = \sum_{i=\ell}^h n_i, \quad N_\ell = \sum_{i=\ell''}^{\ell'} n_i, \quad N_h = \sum_{i=h'}^{h''} n_i \quad \dots\dots (5.19)$$

ピーク面積は次のように計算される。

$$Sp = Np - \beta l Nl - \beta h Nh \quad \dots\dots\dots (5.20)$$

Sp に対する統計誤差（標準偏差） σ_s は次式で与えられる。

$$\sigma_s = \sqrt{Np + \beta l^2 Nl + \beta h^2 Nh} \quad \dots\dots\dots (5.21)$$

ただし、 $Wp = h - l + 1$, $Wl = l' - l'' + 1$, $Wh = h'' - h' + 1$

とすると、定数 βl および βh は、

$$\beta l = \frac{Wp}{2Wl} \quad \beta h = \frac{Wp}{2Wh} \quad \dots\dots\dots (5.22)$$

上式において、 $Wp = Wl + Wh$, $Wl = Wh$ または $Wl = Wh + 1$ とすると、 $\beta l = \beta h = 1$ となって計算が容易となる。

（ピーク効率）

- (1) 試料は容積状のものであるため、 ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{228}Ra を含む校正用標準試料を用いてピーク効率を求めなければならない。そのときの条件としては、
 1. 試料媒体ごとに試料厚 h の関数として、効率を求める。
 2. 媒体は土壌（あるいは^{注29)}灰化物）、硫酸バリウム、イオン交換樹脂とする。
- (2) 厚さの異なる標準試料^{注30)} を数個用いて、表 5.1 に掲げるエネルギー E のピーク

注29) 厳密には個々の試料は、たとえ同じ組成の媒体からできていても、それぞれ見かけ密度が異なるので自己吸収が異なる。従ってその補正を行うことが望ましいが、ここではその補正を行わない。

注30) 標準試料は 5.7.1 および 5.7.2 に述べたように自作調製するか、アイソトープ協会等で作製してもらう。あるいは、他の方法によりピーク効率を確認しておく必要がある。カスケード γ 線によるサム効果は、高い計数効率での測定（線源ジオメトリーが良い場合や大形の検出器を用いる場合）においては、数10%にもなることがあるので注意しなければならない。本マニュアルのように標準試料を用いる場合にはサム効果は効率の中に含まれるので補正の必要はない。

に対して、各々試料厚 h 対ピーク効率の逆数 $\varepsilon_E (h)^{-1}$ の関係を求める。

(3) 上記の関係を次式にフィットさせ、各定数 a , b , c を決定する。

$$\varepsilon_E (h)^{-1} = a + b h + c h^2 \quad \dots\dots\dots (5.23)$$

すなわち、異なるエネルギーおよび、異なる媒体に対して、それぞれ h を変数とするピーク効率の関数が得られる。

5.7.5 分析試料の放射能決定

(1) 各ピークの正味ピーク計数率を C (ピーク面積/計数時間, cps), その誤差を σ , ピーク効率を ε とすると, γ 線強度 N_γ (γ/s) およびその誤差 ΔN は次のようになる。

$$N_\gamma \pm \Delta N = \frac{C \pm \sigma}{\varepsilon} \quad \dots\dots\dots (5.24)$$

なお、 C はバックグラウンド計数を差し引いた値である。^{注31)}

(2) γ 線の放出比を a , 試料調製から測定までの時間 t における生成係数を $B(t)$ とすると、^{注32)} 放射能 A ($Bq/\text{測定試料}$) およびその統計誤差 ΔA (標準偏差の 2 倍) は次のように表される。

$$A \pm \Delta A = \frac{N \pm 2 \Delta N}{a \cdot B(t)} \quad (Bq/\text{測定試料}) \quad \dots\dots\dots (5.25)$$

注31) バックグラウンドスペクトルを解析し、そのピーク面積計数率 C が統計誤差を越える場合は差し引き、そうでない場合は差し引かない。すなわち、試料 (S) およびバックグラウンド (B) について、 $C_B > \sigma_B$ のときは、

$$C = C_S - C_B \quad \sigma_C = \sqrt{\sigma_S^2 + \sigma_B^2}$$

注32) 土壌試料については、時間の基準が不明確であるので、密封後、2週間以上放置した試料を測定し、 $B(t) = 1$ とする。

- (3) なお、同一核種に対して複数個のピークを解析して得られたデータに対しては、次のように加重平均をもって表すことができる。

$$\Lambda = \frac{\sum_i A_i W_i}{\sum_i W_i}, \quad \Delta A = \frac{1}{\sqrt{\sum_i W_i}} \quad \dots\dots\dots (5.26)$$

ただし、

$$W_i = \frac{1}{(\Delta A_i)^2} \quad i = 1, 2$$

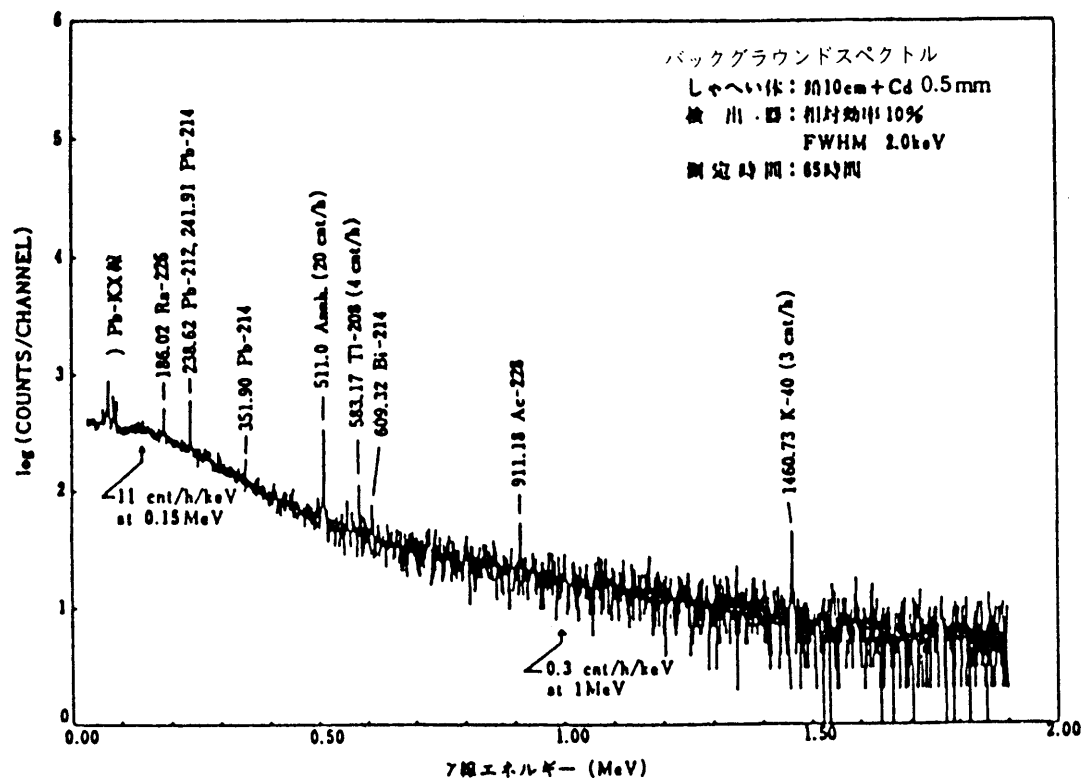


図5.10 バックグラウンドスペクトルの例

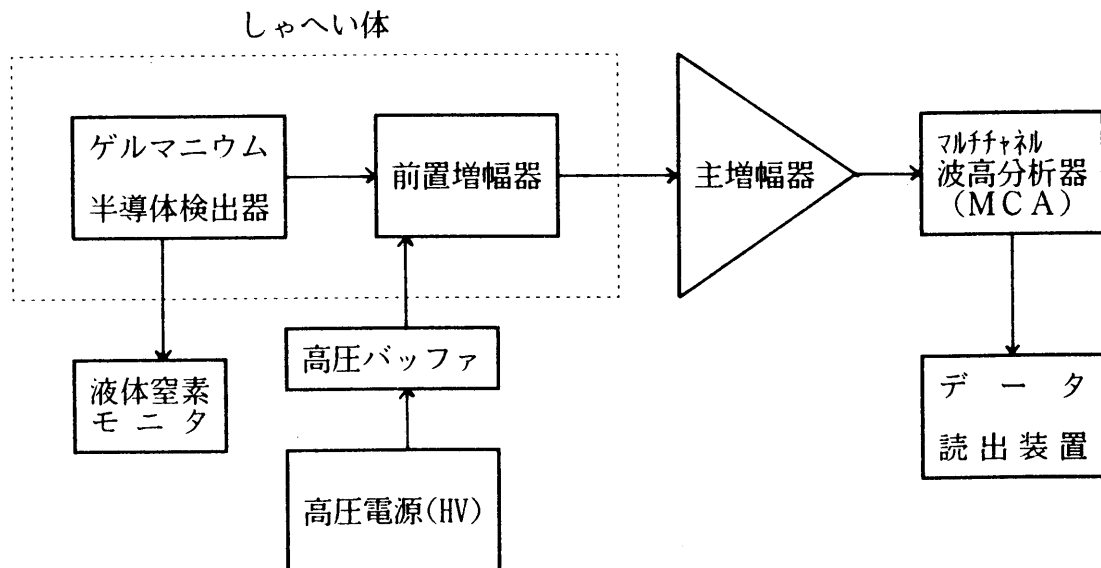


図5.11 ゲルマニウムγ線スペクトロメータの代表的な機器構成の例

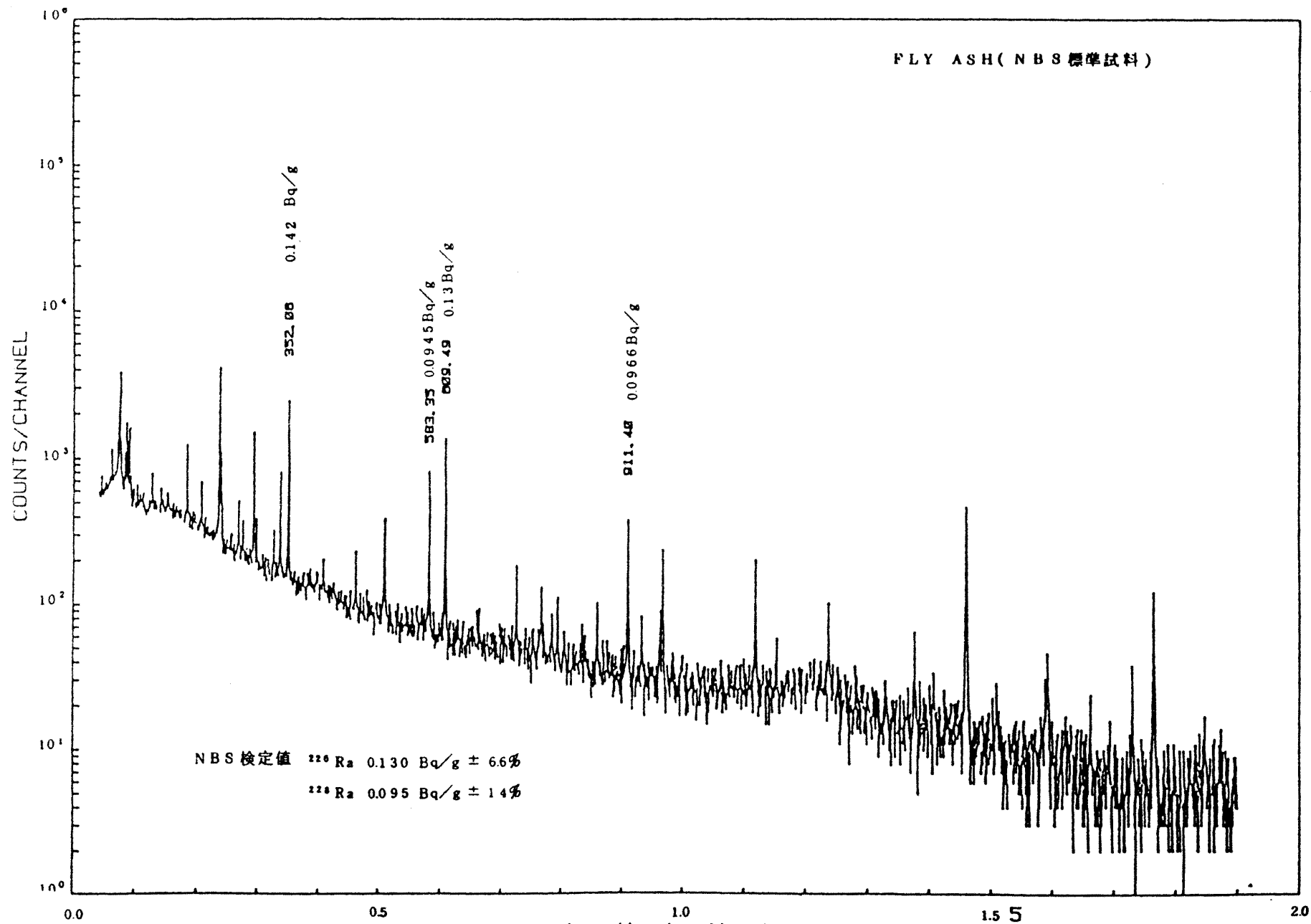


図5.12 ガンマ線エネルギー (MeV)

付録 1 標準溶液と試薬

試薬の調製

本文所法マニュアル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その調製方法を示す。

本文中の重量及び容量の数字は、単に調製の割合を例示したもので、調製に当っては必要に応じて適宜増減する。試薬は日本工業標準規格（JIS）試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度のよいものを用いる。

注 1)

1. 放射能標準溶液

^{226}Ra 標準溶液 : 正確な放射能濃度のわかっているもの。

^{133}Ba 標準溶液 : 正確な放射能濃度のわかっているもの。

2. 担体溶液

バリウム担体溶液 ($13\text{mg Ba}^{2+}/\text{ml}$) : 水酸化バリウム($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) を 30 g と
り、希塩酸に溶かし水で 1 l とる。

バリウム担体溶液 ($40\text{mg Ba}^{2+}/\text{ml}$) : 水酸化バリウム($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) を 92 g と
り、希塩酸に溶かし水で 1 l とる。
注 2)

硝酸鉛担体溶液 ($100\text{mg Pb}^{2+}/\text{ml}$) : 金属鉛 10 g を硝酸 (1 + 4) 100 ml に溶解する。

注 1) ^{133}Ba , ^{226}Ra とも標準溶液として、日本アイソトープ協会 (〒113 東京都文京区駒込2-28-45) を通じて頒布されている。購入に際して、購入する量により、 ^{133}Ba 3.7 kBq , ^{226}Ra 3.7 kBq 以上は放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法律等により規制を受けるので注意する。精度については米国立標準技術研究所 (NIST) 及びフランス (LMRI), 英国 (RCC) 等からいくつかの仕様のものが用意されているので目的にあわせて購入する。通常 0.1M 程度の塩酸溶液で $5\text{ Bq}/\text{ml}$ 程度にうすめたものがよい。

注 2) 水酸化バリウムは、塩化バリウムよりラジウムの混入が少ない。塩化バリウムを使用する場合は、あらかじめブランクを測定しておくことが望ましい。

3. 酸 類

塩酸

塩酸 (1 + 1) : 塩酸 1 容に水 1 容を加えて混合する。

塩酸 (1 + 3) : 塩酸 1 容に水 3 容を加えて混合する。

塩酸 (1 + 4) : 塩酸 1 容に水 4 容を加えて混合する。

塩酸 (1 + 11) : 塩酸 1 容に水 11 容を加えて混合する。

塩酸 (1 + 110) : 塩酸 1 容に水 10 容を加えて混合する。

硝酸

硫酸

硫酸 (1 + 1) : 水 1 容に硫酸 1 容を加えて混合する。

硫酸 (1 + 5) : 水 5 容に硫酸 1 容を加えて混合する。

硫酸 (1 + 500) : 水 500 容に硫酸 1 容を加えて混合する。

酢酸

リン酸

フッ化水素酸

クエン酸 (19w / v %) : クエン酸 19 g を水 100 ml に溶解する。

4. アルカリ類

アンモニア水

アンモニア水 (2 + 3) : アンモニア水 2 容に水 3 容を加えて混合する。

水酸化ナトリウム溶液 (4 w / v %) : 水酸化ナトリウム 4 g を水に溶解して
100 ml とする。

水酸化ナトリウム溶液 (8 w / v %) : 水酸化ナトリウム 8 g を水に溶解して
100 ml とする。

5. 塩 類

過酸化ナトリウム

炭酸カリウム (無水顆粒)

炭酸ナトリウム (無水顆粒)

硫酸アンモニウム溶液 (10w / v %) : 硫酸アンモニウム 10 g を水に溶解して
100 ml とする。

6. その他の試薬類

過酸化水素水 (30%)

エタノール

メチルオレンジ溶液 (0.1w/v%) : メチルオレンジ 0.1g を水 100ml に溶解する。

メチルレッド溶液 (0.1w/v%) : メチルレッド 0.1g をエタノール 90ml に溶解し、
水を加えて 100ml とする。

トルエンベースシンチレータ : 2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO), 1,4-
ビス〔2-(5-フェニルオキサゾール)〕ベン
ゼン (POPPOP) あるいは DMPPOP, 4g PPO + 0.1g
POPPOP を 1ℓ トルエンに溶解したもの。

乳化シンチレータ (Aguaso 1-II 又は Insta-gel 相当品)

陽イオン交換樹脂 : Dowex 50W-X8 (50 ~ 100 メッシュ, Na⁺ 型)

又は BioRad 50W-X8 (50 ~ 100 メッシュ, Na⁺ 型)

Dowex 50W-X8 (100 ~ 200 メッシュ, Na⁺ 型)

又は BioRad 50W-X8 (100 ~ 200 メッシュ, Na⁺ 型)

Na₂H₂(EDTA) 溶液 (0.37w/v%) : Na₂H₂(EDTA)・2H₂O 3.7g を水 1000ml に溶解する。

Na₂H₂(EDTA) 溶液 (9.3 w/v%) : Na₂H₂(EDTA)・2H₂O 93 g を水 1000ml に溶解する。

Na₂H₂(EDTA) 溶液 (18.6 w/v%) : Na₂H₂(EDTA)・2H₂O 186 g を水 1000ml に溶解する。

Na₄(EDTA) 溶液 (4.5 w/v%) : Na₄(EDTA)・2H₂O 45 g を水 1000ml に溶解する。

Na₄(EDTA) 溶液 (36 w/v%) : Na₄(EDTA)・2H₂O 360 g を水 1000ml に溶解する。

付録2 ^{224}Ra , ^{226}Ra 放射能の計算法について

2 π ガスフロー測定装置 (5.1) 又は ZnS (Ag) シンチレーションカウンタ (5.2) を用いて α 線を測定する場合, 測定時間を変えて α 線を2回測定^{注3)}することにより,

^{224}Ra と ^{226}Ra の同位体別定量が可能である。以下にその方法を述べる。

なお, 校正定数は α 線エネルギーに依存しないと仮定する。

A_{224} , A_{226} : 分離時の ^{224}Ra 放射能及び ^{226}Ra 放射能

(Bq/測定試料)

$C_{224}(t)$, $C_{226}(t)$: 時刻 t での ^{224}Ra 正味計数率 (cpm) 及び ^{226}Ra 正味計数率 (cpm)

$G_{224}(t)$, $G_{226}(t)$: 時刻 t での ^{224}Ra , ^{226}Ra に対する生成係数として, 第5章本文中式 (5.5) に従うと,

$$A_{224} = \frac{E \cdot C_{224}(t)}{G_{224}(t) \cdot R} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$A_{226} = \frac{E \cdot C_{226}(t)}{G_{226}(t) \cdot R} \quad \dots\dots\dots(2)$$

また, $C(t)$ を測定時刻 t における正味計数率 (cpm) とすると,

$$C(t) = C_{224}(t) + C_{226}(t) \quad \dots\dots\dots(3)$$

(1), (2) 式を(3)に代入すると,

$$R \{ G_{224}(t) \cdot A_{224} + G_{226}(t) \cdot A_{226} \} / E = C(t) \quad \dots\dots\dots(4)$$

時刻 t_1 , t_2 においては,

$$\begin{aligned} R \{ G_{224}(t_1) \cdot A_{224} + G_{226}(t_1) \cdot A_{226} \} / E &= C(t_1) \\ R \{ G_{224}(t_2) \cdot A_{224} + G_{226}(t_2) \cdot A_{226} \} / E &= C(t_2) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(5)$$

注3) 第1回目の測定はラジウムを分離してから, 短い時間に測定し, 第2回目の測定は, できるだけ長時間放置して測定する。2回の測定間隔が短いと誤差が大きくなる。

(5)式を, A_{224} , A_{226} について解くと,

$$A_{224} = \frac{E \{G_{226}(t_2) \cdot C(t_1) - G_{226}(t_1) \cdot C(t_2)\}}{R \{G_{226}(t_2) \cdot G_{224}(t_1) - G_{226}(t_1) \cdot G_{224}(t_2)\}} \dots\dots\dots(6)$$

$$A_{224} = \frac{E \{G_{224}(t_2) \cdot C(t_1) - G_{224}(t_1) \cdot C(t_2)\}}{R \{G_{224}(t_2) \cdot G_{226}(t_1) - G_{224}(t_1) \cdot G_{226}(t_2)\}}$$

^{224}Ra に対する生成係数 $G_{224}(t)$ および ^{226}Ra に対する生成係数 $G_{226}(t)$ は次のように近似される。

$$G_{224} = \left\{ 3 + \frac{\lambda_4 \cdot \lambda_5}{(\lambda_4 - \lambda_1)(\lambda_5 - \lambda_1)} \right\} e^{-\lambda_1 t} + \frac{\lambda_4 \cdot \lambda_5}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_5 - \lambda_4)} e^{-\lambda_4 t} + \frac{\lambda_4 \cdot \lambda_5}{(\lambda_1 - \lambda_5)(\lambda_4 - \lambda_5)} e^{-\lambda_5 t}$$

ここで, λ_1 : ^{224}Ra の壊変定数 $\overset{\text{注4)}}{=} 7.89 \times 10^{-3} \text{ (h r}^{-1}\text{)}$
 λ_4 : ^{212}Pb の壊変定数 $= 6.52 \times 10^{-2} \text{ (h r}^{-1}\text{)}$
 λ_5 : ^{212}Bi の壊変定数 $= 6.86 \times 10^{-1} \text{ (h r}^{-1}\text{)}$
 λ_R : ^{222}Rn の壊変定数 $= 7.55 \times 10^{-3} \text{ (h r}^{-1}\text{)}$
 t : 時間 (h r)

である。それらの数値を代入すると,

$$G_{224} \approx 4.151 e^{-7.89 \times 10^{-3} t} + 1.257 e^{-0.0652 t} + 0.1062 e^{-0.686 t}$$

$$G_{226} \approx 4 - 3 e^{-\lambda_R t} \quad Bt = 4 - 3 e^{-7.55 \times 10^{-3} t}$$

この方法で ^{224}Ra と ^{226}Ra の放射能濃度を求める場合, 1 回目の測定と 2 回目の測定時刻の選択により, 計数誤差が異なる。

注4) 壊変定数は Table of isotopes 7th ed. より求めた。

図1は第1回目の測定時刻をラジウム分離後、50時間とし、第2回目の測定時刻を24～1200時間とした時の各時刻での ^{226}Ra に対する計数誤差(%)を計算で求めたものである。

第1回目の測定時刻を24.0時間とした場合でも、図1とほとんど同様になる。

結論としては、第1回目の測定はラジウム分離後、ほぼ1日以内に行い、第2回目の測定は10日以上経過したのちに行うことが望ましい。

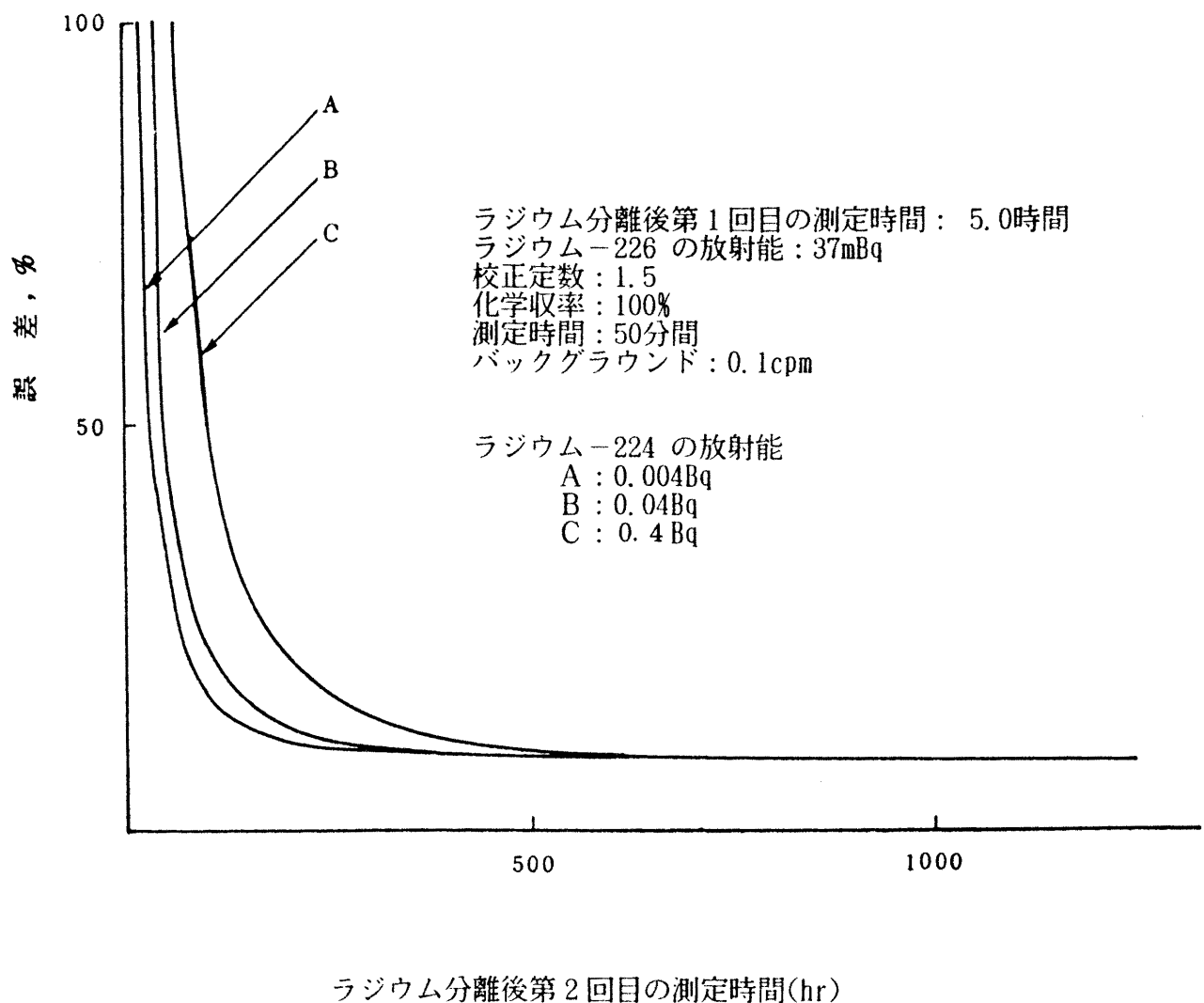


図1 測定時間と誤差の関係

付録3 クロスチェック分析結果

本マニュアル作成にあたり、提案された分析測定方法について、数箇所の分析機関でクロスチェックを行った。以下クロスチェック分析結果を示す。

1. クロスチェック用試料

- (1) 陸 水：三朝温泉の温泉水と動力炉・核燃料開発事業団人形峠事業所ダム表面水の陸水2種を、採水直後1ℓあたり2mlの塩酸（1+1）を加え、5ℓずつ配布した。
- (2) 土 壤：岡山県内2地点で採取した土壌を約110℃で乾燥したのち粉碎し、297μmのふるいでふるい分け、それぞれ、Vブレンダーで充分混合したものの、約70gを配布した。
- (3) 生物試料：市販品の茶、大根を購入し、電気炉で、450℃で灰化し、生じた灰を粉碎後、充分混合し、10～20gずつ配布した。

2. 参加分析機関

岡山県環境保健センター

動力炉・核燃料開発事業団人形峠事業所

国立衛生試験所

日本原子力研究所ラジオアイソトープ・原子炉研修所

財団法人日本分析センター

3. 分析結果

分析結果の誤差は、統計誤差（標準偏差）の2倍とした。電離箱の分析結果は誤差を計算しない。

分析機関ごとの平均値は電離箱の分析結果をのぞき加重平均で算出した。電離箱の結果は平均値のみを記載した。

全体の平均値は、分析機関からのデータ数1個の場合そのデータを、複数の場合平均値を用いて算出した。変動係数は統計誤差を考慮していない。

(1) 陸 水

i) 三朝温泉水

分 析 方 法	分 析 機 関	^{226}Ra 分析値 (Bq/ℓ)	機 関 別 平 均 値 (Bq/ℓ)	全 体 の 平 均 値 (Bq/ℓ)
2π ガスフロー比例 計数管	a	0.031±0.006	—	$\bar{x}$ 0.0433 C. V. 25%
	b	0.034±0.010 0.044±0.010 0.048±0.010	0.0418±0.0059	
ZnS シンチレーション 検出器	b	0.041±0.014 0.040±0.014 0.051±0.015	0.0437±0.0081	
電 離 箱	c	0.059 0.062	0.061	
比 例 計 数 管	d	0.0551±0.0037	—	
液体シンチレーションカウンタ (BaSO ₄ 共沈)	b	0.033±0.005	—	
液体シンチレーションカウンタ (陽イオン交換)	b	0.0489±0.0067 0.0374±0.0038	0.0381±0.0026	

ii) ダム表面水

分 析 方 法	分 析 機 関	^{226}Ra 分析値 (Bq/ℓ)	機関別平均値 (Bq/ℓ)	全体の平均値 (Bq/ℓ)
2π ガスフロー比例 計数管	a	0.171±0.140 0.174±0.165	0.172±0.107	$\bar{x}$ 0.196 C. V. 17%
	b	0.235±0.020 0.227±0.019 0.241±0.019	0.234±0.011	
ZnS シンチレーション 検出器	b	0.245±0.029 0.223±0.026 0.288±0.030	0.249±0.016	
電 離 箱	c	0.202 0.181 0.183 0.194	0.190	
比 例 計 数 管	b	0.182±0.017 0.158±0.016	0.170±0.012	
	d	0.172±0.006	——	
液体シンチレーションカウンタ (BaSO ₄ 共沈)	b	0.183±0.013	——	

(2) 土 壤

i) 土壤 1

全分解

分 析 方 法	分 析 機 関	^{226}Ra 分析値 (Bq/g)	機関別平均値 (Bq/g)	全体の平均値 (Bq/g)
2 π ガスフロー比例 計数管	b	0.0577 $\pm$ 0.0096 0.0577 $\pm$ 0.0096 0.0559 $\pm$ 0.0089 0.0636 $\pm$ 0.0111 0.0670 $\pm$ 0.0104 0.0533 $\pm$ 0.0118	0.0592 $\pm$ 0.0041	$\bar{x}$ 0.0503 C. V. 16%
ZnS シンチレーション 検出器	b	0.0511 $\pm$ 0.0126 0.0662 $\pm$ 0.0141 0.0533 $\pm$ 0.0141 0.0762 $\pm$ 0.0170 0.0622 $\pm$ 0.0141 0.0614 $\pm$ 0.0170	0.0603 $\pm$ 0.0059	
電 離 箱	c	0.0585 0.0474	0.0529	
比 例 計 数 管	d	0.0500 $\pm$ 0.0111	—	
液体シンチレーションカウンタ (BaSO ₄ 共沈)	b	0.0511 $\pm$ 0.0015 0.0566 $\pm$ 0.0015 0.0559 $\pm$ 0.0015	0.0544 $\pm$ 0.0007	
液体シンチレーションカウンタ (陽イオン交換)	b	0.0426 $\pm$ 0.0030	—	
γ 線スペクトロメータ	b	0.0392 $\pm$ 0.0030	—	
	e	0.0418 $\pm$ 0.0041 0.0433 $\pm$ 0.0041	0.0426 $\pm$ 0.0030	

酸抽出

分 析 方 法	分 析 機 関	^{226}Ra 分析値 (Bq/g)	機関別平均値 (Bq/g)	全体の平均値 (Bq/g)
2 π ガスフロー比例 計数管	a	0.0551 $\pm$ 0.0155 0.0352 $\pm$ 0.0074 0.0377 $\pm$ 0.0074	0.0385 $\pm$ 0.0048	$\bar{x}$ 0.0433 C. V. 10%
	b	0.0481 $\pm$ 0.0096 0.0433 $\pm$ 0.0081 0.0507 $\pm$ 0.0089	0.0470 $\pm$ 0.0052	
ZnS シンチレーション 検出器	b	0.0418 $\pm$ 0.0126 0.0488 $\pm$ 0.0118 0.0570 $\pm$ 0.0133	0.0488 $\pm$ 0.0074	
電 離 箱	c	0.0496 0.0385 0.0366	0.0414	
液体シンチレーションカウンタ (BaSO ₄ 共沈)	b	0.0407 $\pm$ 0.015	—	

ii) 土壌 2

全分解

分 析 方 法	分 析 機 関	^{226}Ra 分析値 (Bq/g)	機 関 別 平 均 値 (Bq/g)	全 体 の 平 均 値 (Bq/g)
電 離 箱	c	0.0966 0.0951 0.0944	0.0955	$\bar{x}$ 0.0918 C. V. 11%
比 例 計 数 管	b	0.0829+0.0096	—	
	d	0.0866+0.0126 0.0995+0.0133 0.0925+0.0126	0.0925±0.0074	
液体シンチレーションカウンタ (BaSO ₄ 共沈)	b	0.0962±0.0022 0.0969±0.0022 0.102 ±0.002	0.0984±0.0011	
液体シンチレーションカウンタ (陽イオン交換)	b	0.104±0.013 0.107±0.013 0.105±0.012	0.105±0.007	
γ 線 スペクトロメータ	b	0.0762±0.0026	—	
	e	0.0907±0.0037	—	

酸抽出

分 析 方 法	分 析 機 関	^{226}Ra 分析値 (Bq/g)	機関別平均値 (Bq/g)	全体の平均値 (Bq/g)
2 π ガスフロー比例 計数管	a	0.0936 $\pm$ 0.0126 0.0940 $\pm$ 0.0126 0.0718 $\pm$ 0.0096 0.0762 $\pm$ 0.0096	0.0814 $\pm$ 0.0056	$\bar{x}$ 0.0799 C. V. 15%
	b	0.096 $\pm$ 0.012	—	
電 離 箱		0.0733 0.0707 0.0611 0.0788 0.0762 0.0692	0.0714	
液体シンチレーションカウンタ (BaSO ₄ 共沈)		0.070 $\pm$ 0.002	—	

(3) 生物試料

i) お 茶

全分解

分 析 方 法	分 析 機 関	^{226}Ra 分析値 (Bq/g 灰)	機関別平均値 (Bq/g 灰)	全体の平均値 (Bq/g 灰)
※ 2 π ガスフロー比例 計数管	b	0.027 $\pm$ 0.0027	—	$\bar{x}$ 0.027 C. V. 12%
電 離 箱	c	0.026 0.027	0.027	
液体シンチレーションカウンタ (BaSO ₄ 共沈)	b	0.032 $\pm$ 0.002	—	
γ 線スペクトロメータ	b	0.022 $\pm$ 0.006 0.028 $\pm$ 0.004	0.026 $\pm$ 0.004	
	e	0.023 $\pm$ 0.006	—	

※ 土壌の溶融による全分解法に従い試料を分解した。

酸抽出

分 析 方 法	分 析 機 関	^{226}Ra 分析値 (Bq/g 灰)	機 関 別 平 均 値 (Bq/g 灰)	全 体 の 平 均 値 (Bq/g 灰)
2 π ガスフロー比例 計数管	a	0.033 $\pm$ 0.013	—	$\bar{x}$ 0.030 C. V. 21%
	b	0.031 $\pm$ 0.008 0.034 $\pm$ 0.007 0.037 $\pm$ 0.010	0.034 $\pm$ 0.005	
ZnS シンチレーション 検出器	b	0.041 $\pm$ 0.013 0.037 $\pm$ 0.011 0.027 $\pm$ 0.012	0.035 $\pm$ 0.007	
電 離 箱	c	0.025 0.021	0.023	
比 例 計 数 管	d	0.020 $\pm$ 0.006 0.020 $\pm$ 0.005	0.020 $\pm$ 0.004	
液体シンチレーションカウンタ (BaSO ₄ 共沈)	b	0.032 $\pm$ 0.002 0.033 $\pm$ 0.002	0.033 $\pm$ 0.001	

ii) 大 根

全分解

分 析 方 法	分 析 機 関	^{226}Ra 分析値 (Bq/g 灰)	機関別平均値 (Bq/g 灰)	全体の平均値 (Bq/g 灰)
液体シンチレーションカウンタ (BaSO ₄ 共沈)	b	0.0035±0.0012 0.0034±0.0013	0.0035±0.0009	—

酸抽出

分 析 方 法	分 析 機 関	^{226}Ra 分析値 (Bq/g 灰)	機関別平均値 (Bq/g 灰)	全体の平均値 (Bq/g 灰)
2 π ガスフロー-比例 計数管	a	0.0088±0.0030 0.0093±0.0030	0.0093±0.0022	$\bar{x}$ 0.0074 C. V. 40%
液体シンチレーションカウンタ (BaSO ₄ 共沈)	b	0.0041±0.0013 0.0081±0.0019	0.0052±0.0011	

文 献

公定法

- (1) Methods of Radiochemical Analysis
WHO, pp. 117-27, Tokyo University International Edition 23 (1967)
- (2) EML Procedures Manual (HASL-300)
J. H. Harley
- (3) Radiochemical Methodology for Drinking Water Regulation
EPA 600/4-75-005 (1975)
- (4) 鉱泉分析法指針 (昭和53年改訂)
環境庁自然保護局監修：温泉工学会，東京 (1978)

分離・分析

- (5) 環境試料中のラジウムの分析法
樋口英雄：Radioisotopes, 30, 618 (1981)
- (6) Radon and Radium
J. Sedlet: Treatise on Analytical Chemistry,
Part II, Vol. 4, Interscience, New York (1966)
- (7) 土壌中のラジウム，ウランの同時定量 (分析条件の検討)
山本隆志，他：岡山県環境保健センター年報1号 (1977)
- (8) THE DETERMINATION OF RADIUM-226 AND RADIUM-228 IN SOILS AND PLANTS,
USING RADIUM-225 AS A YIELD TRACER K. A. Smith and E. R. Mercer: J.
Radional. Chem., 5, 303 (1970)
- (9) Determination of Micromicrogram Quantities of Radium
J. H. Harley and S. Foti: Nucleonics, 10, 45 (1975)
- (10) Radiochemical Delermination of Radium in Uranium Milling Process Samples
H. G. Petrow, et al.: Anal. Chem., 32, 926 (1960)
- (11) Coprecipitation of Radium with Barium Sulfate
L. Gordon and K. Rowly: Anal. Chem., 29, 34 (1957)

- (12) Studies on the Separation of Alkaline Earth Elements. V.
Coprecipitation of Radium in the Induced Precipitate of Lead Sulfate
M. Shinagawa and T. Murata: Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 166 (1958)
- (13) Determination of Dissolved Radium
A. S. Goldin: Anal. Chem., 33, 406 (1961)
- (14) 液体シンチレータによる Radonの放射能測定
野口正安: Radioisotopes, 13, 362 (1964)
- (15) STUDY ON THE APPLICABILITY OF THE INTEGRAL. COUNTING METHOD FOR THE
DETERMINATION OF ^{226}Ra IN VARIOUS SAMPLE FORMS USING A LIQUID
SCINTILLATION COUNTER
Y. Homma and Y. Murakami: J. Radioanal. Chem., 36, 173 (1979)
- (16) Estimation of the Isotopic Composition of Separated Radium Samples
H. G. Petrow and R. J. Allen: Anal. Chem., 33, 1303 (1961)

測定

- (17) Determination of Ra-226 by Means of Measurement of Rn-222 Radioactivity
with a Proportional Counter
K. Kametani: Radioisotopes, 24, 193 (1975)
- (18) A Low-Level Radon Counting System
G. L. Bate, et al.: Rev. Sci. Instr., 25, 153 (1954)
- (19) Improved Low-Level Alpha-Scintillation Counter for Radon
H. F. Lucas: *ibid.*, 28, 680 (1957)
- (20) Determination of Radioactive Noble Gases with a Liquid Scintillatator
D. L. Horrocks and M. H. Studier: Anal. Chem., 36, 2077 (1964)
- (21) RADIUM-224 IN NATURAL WATERS MEASURED BY γ -RAY
SPECTROMETRY
R. J. Elsinger, P. T. King and W. S. Moore: Analytica Chimica Acta,
144, 277 (1982)

- (22) A New Procedure for the Determination of Radium in water by
Extraction of Radon and Application of Integral Counting with a
Liquid Scintillation Counter
K. Horiuchi and Y. Murakami: Int. J. App. Rad. Isotopes 32, 291 (1981)
- (23) Determination of Radium in Water by Liquid Scintillation Counting after
Preconcentration with Ion-EXchange Resin, Hideo Higuchi, et al.: Anal.
Chem., 56, 761 (1984)

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
26. ヨウ素-129 分析法	平成 8 年 3 月

ラ ジ ウ ム 分 析 法

平成 2 年 7 月 1 日 第 1 刷 発行
平成 11 年 9 月 1 日 第 3 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