

放射 性 炭 素 分 析 法

平 成 5 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
	内	山		充	国立衛生試験所
	押	野	昌	夫	日本原子力研究所
	柏	木		寛	電子技術総合研究所(第19回部会まで)
	富	山	朔	太郎	電子技術総合研究所(第20回部会まで)
	滝	沢	行	雄	秋田大学医学部
専門委員	阿	部	史	朗	財団法人 原子力安全技術センター
	岡	野	眞	治	財団法人 放射線影響協会
	小	山	雄	生	農業環境技術研究所
	阪	上	正	信	金沢大学 名誉教授
	戸	田		誠	海上保安庁水路部
	廣	瀬	勝	己	気象庁気象研究所
	深	津	弘	子	財団法人 日本分析センター
	丸	山	隆	司	放射線医学総合研究所
	大	和	愛	司	動力炉・核燃料開発事業団
	吉	田	勝	彦	水産庁中央水産研究所

(敬称略・五十音順)

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。

小	川	弘	道	日本原子力研究所
片	桐	裕	実	動力炉・核燃料開発事業団
鎌	田		博	放射線医学総合研究所
小	村	和	久	金沢大学理学部
中	村	俊	夫	名古屋大学 年代測定資料研究センター
平	井	保	夫	茨城県公害技術センター
圓	尾	好	宏	動力炉・核燃料開発事業団

(敬称略・五十音順)

目 次

序論	1
第 I 部 試料採取調製法	3
第 1 章 大気	3
1.1 試料採取	3
1.1.1 試料採取量	3
1.1.2 試料採取時の注意点	3
1.2 試料調製	5
1.2.1 試薬、器具及び装置	5
1.2.2 操作	6
第 2 章 水	8
2.1 試料採取	8
2.1.1 試料採取量	8
2.1.2 試料採取時の注意点	8
2.2 試料調製	9
2.2.1 試薬、器具及び装置	9
2.2.2 操作	10
第 3 章 土壌	12
3.1 試料採取	12
3.1.1 試料採取量	12
3.1.2 試料採取後の注意点	12
3.2 試料調製	12
3.2.1 試薬、器具及び装置	13
3.2.2 操作	14
第 4 章 生物	17
4.1 試料採取	17
4.1.1 試料採取量	17
4.2 試料調製	17
4.2.1 試薬、器具及び装置	18
4.2.2 操作	18
第 5 章 ブランク測定用試料と計数効率決定用標準試料の調製	22
5.1 ブランク測定用試料（大理石ブランク）の作製	22
5.1.1 試薬及び器具	22
5.1.2 操作	23
5.2 標準試料の作製	24
5.2.1 湿式分解法	24
5.2.2 市販ベンゼン合成装置を用いる場合の湿式分解法	26
5.2.3 乾式分解法	29

第Ⅱ部	測定試料の調製及び測定	34
第1章	二酸化炭素吸収法による液体シンチレーション測定法	34
1.1	測定試料の調製	34
1.1.1	試薬及び器具	34
1.1.2	操作	35
1.2	測定	38
1.2.1	測定装置	38
1.2.2	測定条件の設定	39
1.2.3	試料の測定	40
1.3	計算	41
1.3.1	^{14}C 濃度の計算	41
1.3.2	定量可能レベル	42
第2章	ベンゼン合成法による液体シンチレーション測定法	44
2.1	自作したベンゼン合成装置を使用した場合	45
2.1.1	試薬、器具及び装置	45
2.1.2	操作	47
2.2	市販のベンゼン合成装置を使用した場合の操作	59
2.3	測定	63
2.3.1	試薬、器具及び測定装置	63
2.3.2	測定試料の調製及び測定	64
2.4	計算	65
2.4.1	^{14}C 濃度の計算	65
2.4.2	定量可能レベル	66
(解説)		
	NISTシュウ酸の ^{14}C 濃度	75
(付録)		
	クロスチェックについて	79
(参考文献)		81

序 論

本マニュアルは原子力施設から排出される放射性炭素（ ^{14}C 、半減期 5 7 3 0 年、 β 線最大エネルギー 1 5 6 keV）の分析測定法について定めたものである。

^{14}C の発生源は（１）宇宙線、（２）核爆発実験、（３）原子燃料サイクル施設からの廃棄物、の３群に大別できる。これらのうち、宇宙線起源のものは自然界にかなりの量が存在しており、大気中の二酸化炭素に含まれる ^{14}C の比放射能は、1 9 4 0 年代までおよそ0.23Bq/g炭素であった。1 9 5 0 年代に入って大気圏内核爆発実験が開始され、多量の ^{14}C が大気中に供給されると、その比放射能は急増し、1 9 6 0 年代半ばには 1.5～2 倍に達した。その後、大気圏内核爆発実験の停止により、現在では大気の ^{14}C 比放射能は次第に減少し、1 9 9 2 年時点でおおよそ0.25Bq/g炭素となっている。この状況は「環境放射能調査研究成果論文抄録集」のなかに見ることができる。地下水の比放射能は、その履歴によって大きく異なるが、その他の環境試料の比放射能のばらつきは小さい。

食品等を通じて摂取された天然の ^{14}C が人体に与える実効線量当量は約 1 5 μSv /年であるので、モニタリングの目的にはこの1/10を目標に分析を行うこととし、また現在地方公共団体等において環境トリチウムの分析に低バックグラウンド液体シンチレーション測定装置が用いられていること等を勘案して、これまで主として年代測定の目的で各機関が利用している気体計数法、液体シンチレーション測定法及び加速器質量分析法のうち、液体シンチレーション測定法を採用した。液体シンチレーション測定法には、計測試料の炭素化合物として、二酸化炭素、メタノール及びベンゼンを用いる方法があり、このうち試料調製が比較的容易な二酸化炭素吸収法と、検出感度のすぐれたベンゼン合成法の二方法を採用した。両者の比較を表 1 に示す。

測定対象は、大気、水、土壌及び生物とした。 ^{14}C による人の被ばく線量は、その比放射能（Bq/g炭素）で決まるので、測定結果はすべて比放射能で表示される。

巻末に、分析の標準試料として採用されている、N I S T（National Institute of Standards and Technology）のシュウ酸及び1 9 9 2 年に行われ

たクロスチェックについての記述があるので参考にされたい。

表 1 二酸化炭素吸収法とベンゼン合成法の比較

分 析 法	二酸化炭素吸収法	ベンゼン合成法
測定試料中に 含まれる炭素量 (g)	1	1 *
計数効率 (%)	5 5	6 2
バックグラウンド計数率 (c p m)	1 1	1. 3
測定時間 (分)	5 0 0	5 0 0
上記の条件における 定量可能レベル (B q / g 炭素)	0. 0 2	0. 0 0 6

* ベンゼン合成法の場合、最大3.2g程度（ベンゼン 4 mlに相当）の炭素を測定試料中に導入することが可能であるが、ここでは二酸化炭素吸収法と比較するために1gとした。

第 I 部 試 料 採 取 調 製 法

第 1 章 大 気

環境大気中の二酸化炭素を採取対象とする。

二酸化炭素の捕集法については、(1)アルカリ溶液を用いる捕集法と(2)吸着剤（モレキュラシーブ等）を用いる捕集法が主な方法であるが、本法では、より簡便な方法と考えられる(1)の方法を採用し、二酸化炭素捕集装置（図I-1-1に示す。）を用いて、アルカリ溶液中に直接大気を導入し、二酸化炭素を捕集する方法について述べる。

1.1 試料採取

1.1.1 試料採取量

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

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

1.1.2 試料採取時の注意点

① 採取場所

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

② 試料採取方法

一般的に二酸化炭素捕集のためのアルカリ溶液として、水酸化ナトリウム溶液が用いられる。アンモニア水を用いた場合、長時間の捕集を行うと、アンモニアが揮散し捕集効率が悪くなるので、定量的に捕集するためには、ガス洗浄瓶の数を多く必要とし、また24時間毎にガス洗浄瓶を新しいものと交換しなければならない。

らない。水酸化ナトリウム溶液を用いた場合、捕集溶液から炭酸カルシウムを生成する際、水酸化カルシウムが生じないように、pH調整に注意する必要がある。

③ 試薬及び器具

(試薬)

水酸化ナトリウム溶液 (12w/v%) 加熱沸騰させて脱気した純水に特級試薬水酸化ナトリウム 500gを溶解して600mlとし、ポリ瓶中に密栓して数日間放置し、その上澄みを脱気した純水で7倍に希釈する。 *1

(器具)

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

④ 捕集操作

(1) ガス洗浄瓶 1 個に純水を、他のガス洗浄瓶に捕集用アルカリ溶液を所要量入れる。大気中の二酸化炭素を定量的に捕集するためには、水酸化ナトリウム溶液 (12w/v%) の場合 800ml × 2 連または 400ml × 3 連を必要とする。

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

- (2) シリコン樹脂チューブでダストフィルター、積算流量計、流量計、エアポンプ、ガス洗浄瓶（純水）、ガス洗浄瓶（水酸化ナトリウム溶液 2 ～ 3 連）の順につなぐ。（図 I-1-1 参照）
- (3) エアポンプのスイッチを入れ、大気を系内に導入する。
- (4) 流量 1 ～ 2 ℓ / 分で、二酸化炭素の必要量を捕集できるまで（吸引した大気の積算量で見当をつける）吸収を行い、炭酸ナトリウム溶液とする。
- (5) エアポンプの吸引を止める。
- (6) 得られた吸収液は直ちに分析に着手することが望ましいが、輸送等を行う場合はポリ瓶等に移し、密栓して保存する。

1.2 試料調製

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

1.2.1 試薬、器具及び装置

（試薬）

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

（器具）

ろ過器（ブフナー漏斗（9 cmφ））	1 式
ろ紙 5 種 C（9 cmφ）	
磁製皿	1 式

（装置）

pH 計	1 式
乾燥器	1 式
天秤	1 式

1.2.2 操作

- (1) 捕集装置に設置したガス洗浄瓶（純水）及びガス洗浄瓶（水酸化ナトリウム溶液、No.1及びNo.2）の溶液を3ℓ ビーカーに移す。ガス洗浄瓶を水洗いし、洗液を3ℓ ビーカーに合わせる。純水を加え全量を2.5ℓ にする。
- (2) この水酸化ナトリウム溶液に塩化アンモニウムをよくかくはんしながら加え、pHが10.5になるように調整する。
- (3) (2)で調製したビーカーに、塩化カルシウムをよくかくはんしながら少量ずつ加え、炭酸カルシウムの沈殿を生成させる。
- (4) 生成した炭酸カルシウムの沈殿を、かくはんしながら加熱熟成し、静置する。
- (5) 上澄み液に熱塩化カルシウム（飽和）溶液を少量加え、沈殿が生成しないことを確認する。沈殿が生成する場合は、加えた塩化カルシウムの量が足りないので、再び(3)の操作を繰り返す。但し、塩化カルシウムをあまり過剰に加えないように注意する。
- (6) 得られた炭酸カルシウムの沈殿を、ろ紙5種C*²（乾燥風袋重量測定済み）を用いてろ過し、沈殿を純水で洗浄する。
- (7) 沈殿を磁製皿に入れ、乾燥器で乾燥する（110℃、4時間以上）。沈殿重量を測定した後、ポリ袋に密封し、デシケータ中に保存する。

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

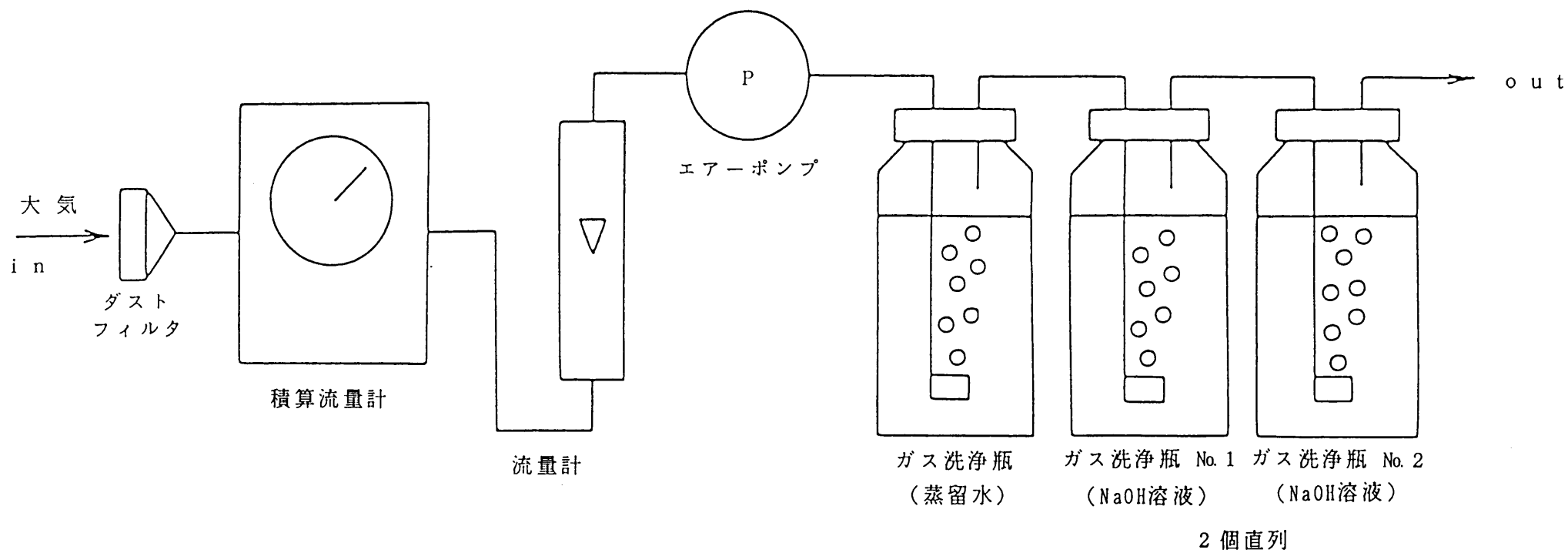


図 1-1-1 大気中二酸化炭素捕集装置

第 2 章 水

試料採取法は、科学技術庁放射能測定法シリーズ9「トリチウム分析法」（昭和52年）及び16「環境試料採取法」（昭和58年）に準じるが、以下の点に注意する。

水中の無機形炭素は、そのpHにもよるが、一般に HCO_3^- の形で存在するので、硫酸酸性とした後、窒素を通じて二酸化炭素の形で追い出すことができる。その含有量は試料によってかなり異なり、海水はおよそ $140\text{mg}/\ell$ の HCO_3^- を含むとされているが、河川水、湖沼水は一般にこれよりかなり低い。地下水は全くまちまちで、これまでの経験によると、 $10\sim 800\text{mg}/\ell$ の範囲の濃度が見出されている。また、地下水については、Dead Carbon（ ^{14}C を含まない炭素）の供給により、 $^{14}\text{C}/\text{g}$ 炭素の値が変動することが考えられる。海水の場合を除き、あらかじめ水中の無機形炭素の量を調べ、試料採取量の見当をつけておくのがよい。

なお、有機形炭素は線量当量評価上重要であるが、水試料について無機形炭素と分別して捕集する方法は、さらに検討を要するため本分析法では記載していない。

2.1 試料採取

2.1.1 試料採取量

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

2.1.2 試料採取時の注意点

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

2.2 試料調製

2.1で採取した試料を濃硫酸で酸性にして、窒素ガスで二酸化炭素を追い出し（図I-2-1）、アンモニア水に捕集する。なお、二酸化炭素捕集用アルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム溶液を用いてもよい。所要時間は1試料あたりおよそ8～9時間である。

2.2.1 試薬、器具及び装置

（試薬）

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

窒素ガス（純度99.999%）

（器具）

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

（装置） 図I-2-1参照

水試料タンク（透明塩ビ製、100ℓ）	1 式
--------------------	-----

材質：透明塩化ビニール（厚さ5mm）

寸法：直径460mm、高さ700mm

特徴：タンク上部に直径200mm程度の試料交換口と通気管を設ける。

2.2.2 操作

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

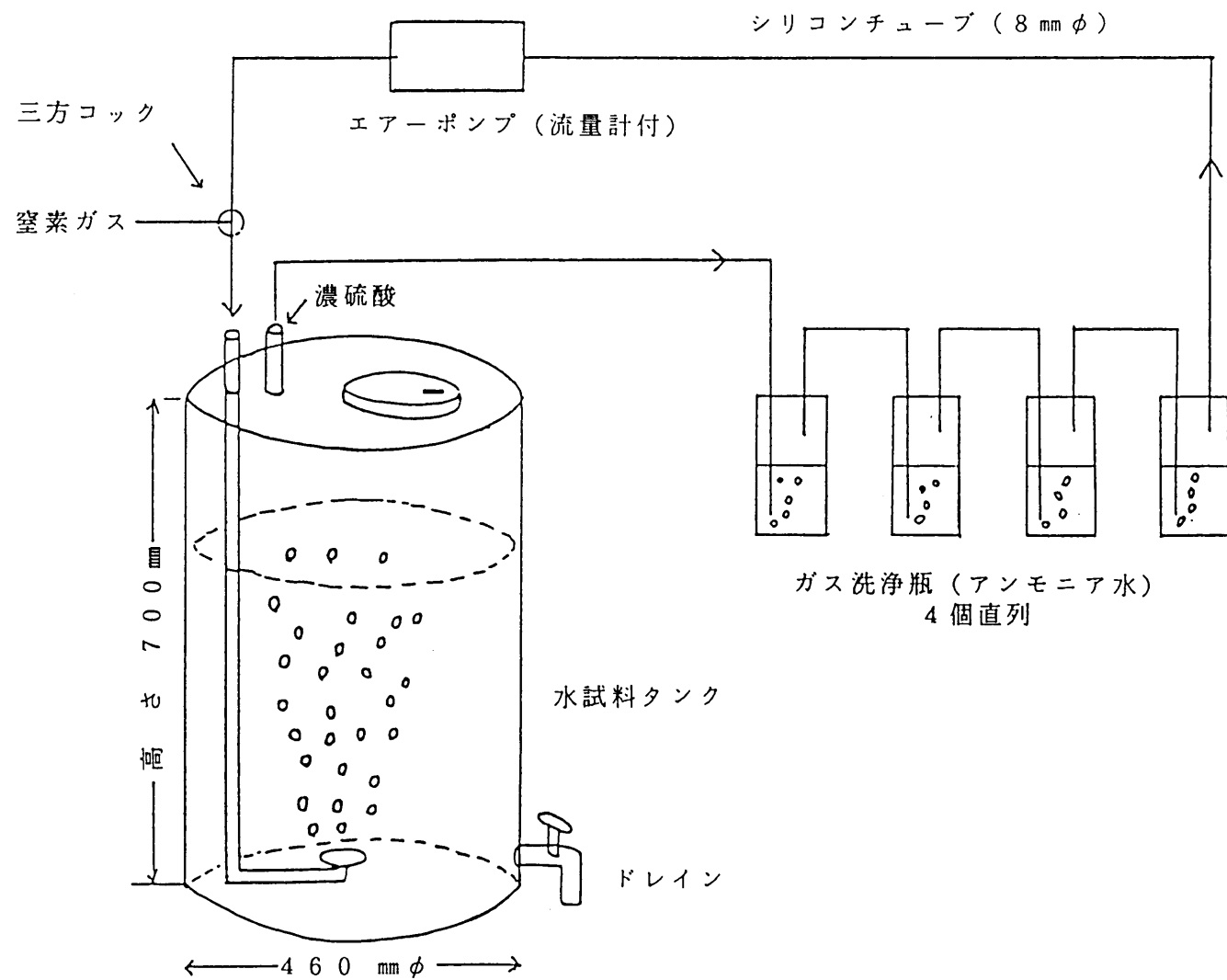


図 I-2-1 水試料中二酸化炭素捕集装置

第 3 章 土 壤

試料採取法は、科学技術庁放射能測定法シリーズ16「環境試料採取法」（昭和58年）に準じる。

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

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

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

3.1 試料採取

3.1.1 試料採取量

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

3.1.2 試料採取後の注意点

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

3.2 試料調製

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

わが国の土壌、河底土、湖底土などの場合、炭酸カルシウム等の炭酸塩を含む

ことはめったにないが、もし含まれている恐れのあるときは、塩酸（1w/v%）で処理して、あらかじめ除いておく。土壌を水酸化ナトリウム（0.4w/v%）で処理して腐植酸を溶出し、塩酸（1+119）で再び沈殿させてフミン酸のみを取り出す方法があるが、多量の試料の取扱いはかなり厄介である。

供試量としては、50～100g 程度の乾燥試料があれば、二酸化炭素吸収法に必要な炭素 1 g を回収できる。

試料調製にかかる時間は、1 試料当たり 8 ～ 9 時間程度である。

3.2.1 試薬、器具及び装置

（試薬）

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

（器具）

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

ろ紙 5 種 C (9 cmφ)

磁製皿

1 式

(装置)

試料燃焼装置 (可動式管状炉、図 I-3-1 市販品参照) 1 式

3.2.2 操作

二重管式燃焼管と図 I-3-1 の試料燃焼装置を組み合わせて使用する方法について、その操作法を述べる。

- (1) 乾燥細土約 100 g を正確にはかり取り、燃焼管内管に詰める。両端に石英ウールを詰める。この際、試料は多少隙間を残して詰める。これは、発生した水分、タール等でガスが流れなくなることを防ぐためである。
- (2) 燃焼管外管のアフターバーナーの部分 (電気炉 (B) の部分に相当) に石英ウールを 10~20 cm の幅でゆるく詰める。
- (3) 酸化銅を助燃剤として用い、電気炉 (C) にセットする。
- (4) 逆流防止用ガス洗浄瓶、過マンガン酸カリウムを入れた硫黄酸化物除去用ガス洗浄瓶及び二酸化炭素吸収用ガス洗浄瓶 (400 ml × 2 連) の順につなぐ。
- (5) 外管を試料燃焼装置にセットし、内管を入れ、酸素ガス及び窒素ガスを内管に、また酸素ガスを外管に各々に 50 ml / 分程度流す。このとき管内の圧力は +0.1 kg / cm² 程度になる。 +0.2 kg / cm² を越えるようならば異常であり、操作を中止し、系内のガス流路を点検する。
- (6) 電気炉 (B) を 950~1000℃ の温度に昇温する。
- (7) 電気炉 (C) を 700℃ の温度に昇温する。
- (8) 酸素流量を外管 100 ml / 分、内管 50 ml / 分とし、電気炉 (A) を内管の右端に置き、その温度を 1 時間程度かけて徐々に上昇させる。700℃ になったところで、燃焼の様子を見ながら電気炉 (A) を右端より少しずつ左に移動させる。

管内の圧力は、外管と内管の間で差はなく、+0.2 kg / cm² を越えることはほとんどない。もし差があったり、圧力が異常に高い場合は、危険になるので操作を中止する。

- (9) 電気炉（A）を試料の左端まで移動したら、その温度を1000℃まで上昇させ、さらに1時間燃焼させる。＊1
- (10) 燃焼が終了したら、二酸化炭素吸収用ガス洗浄瓶（2連）中のアンモニア水（1+1）を2ℓビーカーに移す。
- (11) この溶液を加熱、かくはんしながら、塩化カルシウムを少しずつ加え、炭酸カルシウムの沈殿を生成させる。この際に必要な塩化カルシウムの量は、捕集された炭素量1gに対して9.3g程度である。
- (12) この沈殿を30分程度加熱熟成し、沈殿が沈降した後、上澄みに熱塩化カルシウム（飽和）溶液を2～3滴加え、白濁しないことを確認する。白濁した場合、加えた塩化カルシウムの量が足りないので再び(11)の操作を繰り返す。
- (13) 沈殿をブフナー漏斗（ろ紙5種C、乾燥風袋重量測定済）を用いて吸引ろ過し、乾燥する（110℃、4時間以上）。乾燥沈殿重量（ろ紙含む）を測定して回収量を求めた後、ポリ袋中に密封し、デシケータ内に保存する。

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

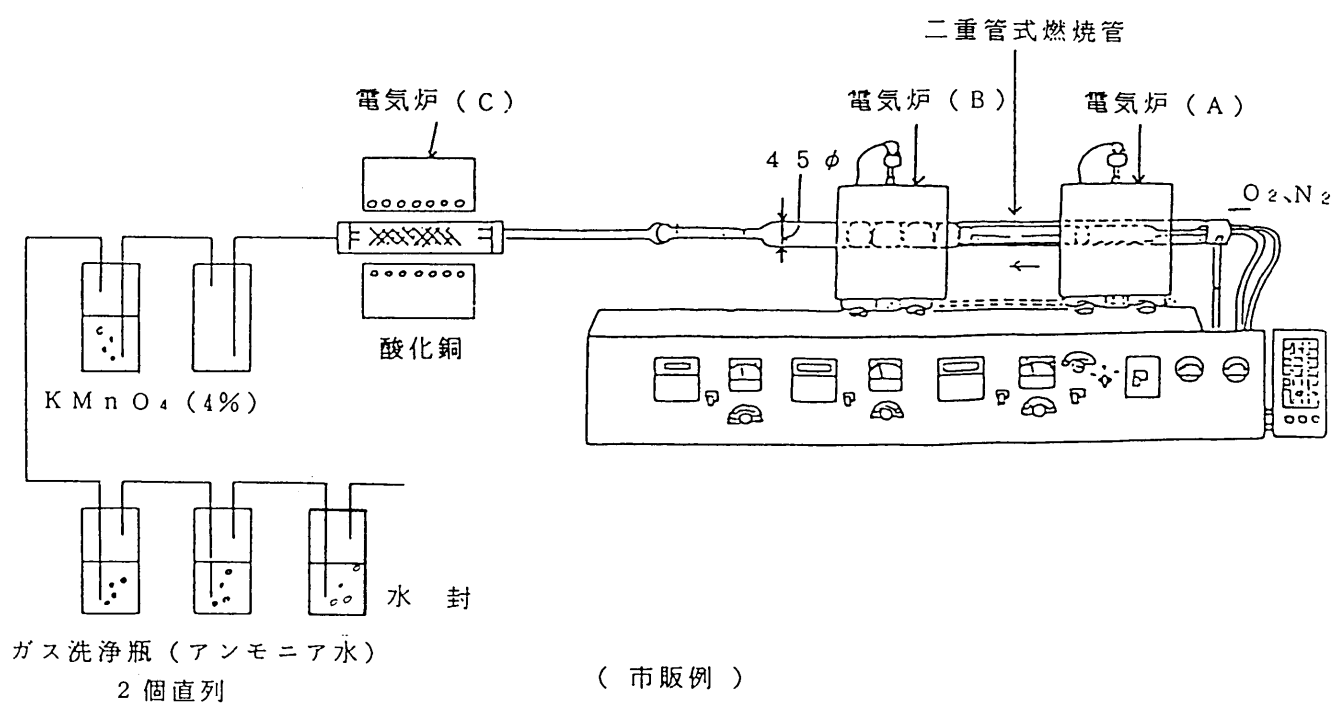


図 I-3-1 試料燃焼装置

第 4 章 生 物

試料採取法は、科学技術庁放射能測定法シリーズ16「環境試料採取法」（昭和58年）に準じる。

農畜産物、水産物等の生物試料中の有機物を対象とする。

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

4.1 試料採取

4.1.1 試料採取量

炭素 1 g を回収するためには、少なくとも 3 g 乾物以上の供試量が必要であり、含水率の多少にもよるが、試料採取量は分析用、保存用などを含めて新鮮物として少なくとも 50 ～ 100 g 程度とする。また、分析法によっては、必要とする炭素量が異なるので、採用する分析法に応じて採取量を決めなければならない。例えば、液体シンチレーション測定装置を用いる分析法としての二酸化炭素吸収法では、少なくとも炭素 1 g を供試量として必要とする。

4.2 試料調製

生物試料については、含有水分を真空凍結乾燥により取り除いた後、燃焼により発生する二酸化炭素を捕集する。ただし、土壌試料と同様にあらかじめ炭化処理を行ってから燃焼させるほうがよい。^{*1}

供試量としては、5 ～ 10 g 程度の乾燥試料があれば、二酸化炭素吸収法に必要な炭素 1 g を回収できる。

試料調製にかかる時間は、1 試料あたり 8 ～ 10 時間程度である。

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

4.2.1 試薬、器具及び装置

(試薬)

3.2.1 に同じ。

(器具)

3.2.1 に同じ。

(装置)

ホモジナイザー（ミキサー等）	1 台
冷凍庫	1 台
真空凍結乾燥器	1 式
試料燃焼装置（可動式管状炉、図I-3-1参照）	1 式
または迅速試料燃焼装置（ボンベ式、図I-4-1参照）	1 式

4.2.2 操作

① 図I-3-1の 試料燃焼装置を用いる場合

- (1) 生物試料（海産生物、肉、野菜等）は原則としてミキサーを用いて、均一に混合する。
- (2) 均一に混合した試料を、冷凍庫で冷凍し、真空凍結乾燥器で真空乾燥する。
- (3) 乾燥開始後の重量の経時変化を記録し、ほぼ水が出ない程度まで乾燥を続ける。（1日～1週間程度）
- (4) 生供試量は含有水分量により異なるが、乾燥後の重量で約5～10 g 程度をはかり取り（炭素 2 ～ 4 g 程度）、燃焼管内管に詰める。
- (5) 以下、3.2.2(2)～(13)の操作を行う。

② 図I-4-1の迅速試料燃焼装置を用いる場合

市販の装置を用いるベンゼン合成法では、生物試料（米、野菜、牛乳等）の場合、専用の迅速試料燃焼装置（図I-4-1）を用いて、直接二酸化炭素を得ることができ、装置内のストレージタンクに捕集することができる。これにより、燃焼により発生した二酸化炭素を一旦炭酸カルシウムの形に変換することなく、炭化リチウムの生成操作を行うことができる。

なお、ベンゼン合成に必要な二酸化炭素の捕集量が10ℓ 程度になる生物試料の

目安量は次のとおりである。

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

(i) 試薬、器具及び装置

（試薬）

酸素ガス（純度99.7%以上）

寒剤：ドライアイス・アルコール

液体窒素

（装置）

市販の迅速試料燃焼装置（図I-4-1 参照）

市販のベンゼン合成装置（図II-2-4参照）

(ii) 操作

- (1) 試料燃焼装置内に二酸化炭素の捕集量が10ℓ 程度になる量の試料を入れる。
- (2) 点火ヒューズ（長さ10cm）を端子間に接続し、ヒューズが試料に軽く触れるようにセットする。
- (3) 試料燃焼装置のOリングを点検し、Oリングにシリコングリスを塗ってからセットする。
- (4) 試料燃焼装置の蓋を取付金具で確実に取り付ける。
- (5) ベンゼン合成装置本体のジョイントー1に試料燃焼装置の接続ジョイントを接続し、試料燃焼装置内の空気を排気する。
- (6) 専用レギュレータ及びガス充填器を用い、試料燃焼装置に酸素ガスを約20kg/cm²まで充填する。
- (7) ガス充填が終了したらガス充填器を外し、試料燃焼装置のガス充填側のバルブ及びゲージのバルブを閉じる。
- (8) 点火ケーブルの一端を試料燃焼装置の着火端子に、もう一端を着火装置の「10cm端子」に接続し、着火スイッチを押して試料を燃焼させる。
- (9) 試料燃焼装置が冷えるのを待ってから、ベンゼン合成装置のジョイントー1に試料燃焼装置の接続ジョイントを接続する。
- (10) ベンゼン合成装置の二酸化炭素トラップラインを真空排気した後、バルブ(V-9)を閉じる。
- (11) トラップー1 (T-1)をドライアイス・アルコールで、トラップー2 (T-2)及び

トラップー 3 (T-3)を液体窒素で冷却する。

- (12) 燃焼装置の排気バルブを極めてゆっくり開け、ゲージ (G-1) の圧力が $-20 \sim -15$ "Hg*² まで上昇したら、バルブ (V-9) を少し開け、排気しながら二酸化炭素を捕集する。
- (13) 燃焼装置内の大部分のガスが排気され、ゲージ (G-1) の圧力が -25 "Hgまで下がったら、バルブ (V-1), (V-5), (V-9) を閉じる。
- (14) トラップから液体窒素を取り外しゲージ (G-5) の圧力変化に注意しながらバルブ (V-9) を開けて真空排気する。
- (15) バルブ (V-9) を閉じ、バルブ (V-11), (V-12), (V-13) を順次開けストレージタンクに二酸化炭素を貯める。
- (16) トラップに捕集された二酸化炭素が全て気化したら、バルブ (V-12), (V-13) を閉じた後、マイクロトラップを液体窒素で冷却しトラップ及びライン内にある二酸化炭素を集める。
- (17) バルブ (V-11) を閉じた後、バルブ (V-12), (V-13) を開き、マイクロトラップの液体窒素を取り外して、二酸化炭素をストレージタンクに入れる。
- 以降の操作は、第Ⅱ部 2.2②のベンゼン合成操作と同様。

*2: "HgはインチHgを意味しており、ここで用いている市販のベンゼン合成装置において採用されている。

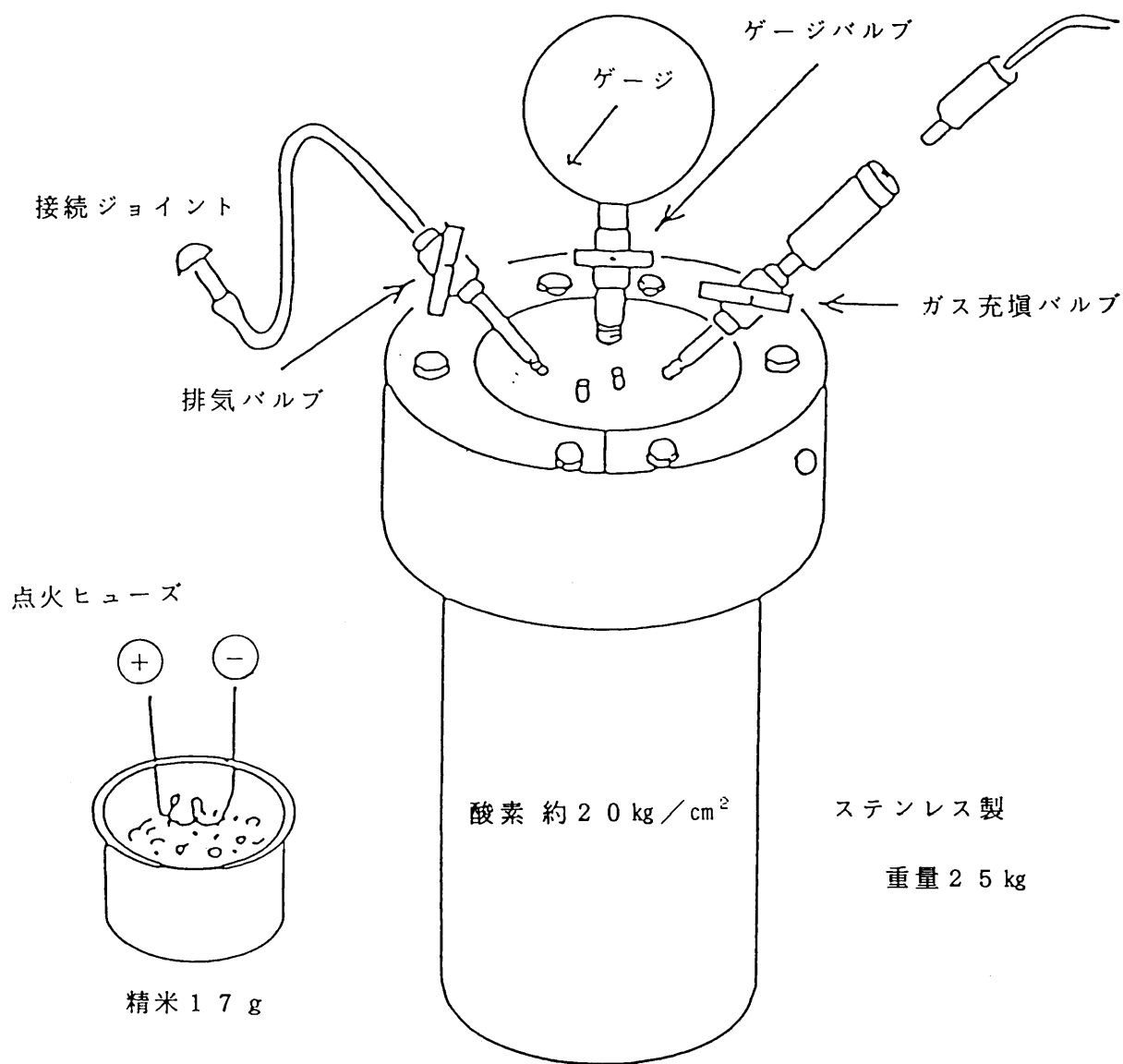


図 I-4-1 迅速試料燃焼装置 (市販品)

第 5 章 ブランク測定用試料と計数効率決定用標準試料の調製

計数効率の決定のためにNISTシュウ酸と大理石から計数効率決定用標準試料（以下「標準試料」という）及びブランク試料を調製するが、採用する分析法により必要となる数が以下の理由により異なるので注意する。

二酸化炭素吸収法では、測定試料調製直後から試料の計数効率が減少し続ける傾向が見られるため、分析の都度調製する。

ベンゼン合成法では、測定試料自体（ベンゼン）が優れたシンチレーション特性を示し、かつ高純度であるため、そのシンチレーションスペクトルの形状については測定試料間で差が見られない。このため一旦設定した測定条件下では、常に計数効率は安定している。このことから、分析の都度NISTシュウ酸から標準試料を作製する必要はなく、計数効率の定期的なチェックのために作製する程度でよい。

5.1 ブランク測定用試料（大理石ブランク）の作製

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

5.1.1 試薬及び器具

（試薬）

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

（器具）

三角フラスコ	容量 1 ℓ、 3 個
導入管	1 個、図 I-5-1 及び I-5-2 参照
ガスコンロ	1 台
ろ過器（ブフナー漏斗 (9 cm φ)）	1 式

ろ紙 5 種 C (9 cmφ)

磁製皿

1 式

5.1.2 操作

① 二酸化炭素を含まないアンモニア水の調製 (図 I-5-1 参照)

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

② 大理石の分解と試薬ブランク用炭酸カルシウムの調製 (図 I-5-2 参照)

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

5.2 標準試料の作製

NISTシュウ酸は、その ^{14}C 濃度が正確に標定されているので、測定器の校正用線源として用いられる。その作製にあたっては、図I-5-3に示す装置を用いて湿式分解するか、または図I-5-4に示す燃焼装置を用いて酸素気流中で乾式分解し、共に発生する二酸化炭素をアンモニア水中に捕集する。この溶液に塩化カルシウムを加えて炭酸カルシウムとした後、その一定量をはかり取り、試料と同様の処理を行って標準試料を作製する。

5.2.1 湿式分解法

シュウ酸の湿式分解装置を図I-5-3に示す。

① 試薬及び器具

(試薬)

NISTシュウ酸二水和物 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) *1

過マンガン酸カリウム-硫酸溶液 (シュウ酸分解用)

特級試薬過マンガン酸カリウム 12gを純水 (脱気済み) 260mlに溶解し、特級試薬硫酸40mlを徐々に加える。

過マンガン酸カリウム溶液 (酸化用) 特級試薬過マンガン酸カリウム3.5gを純水 (脱気済み) 250mlに溶解する。

硝酸銀溶液 特級試薬硝酸銀10gを純水 (脱気済み) 250mlに溶解する。

*1: 天然レベルの ^{14}C の標準体として、NISTから入手できる。1992年現在の ^{14}C 比放射能については、解説を参照されたい。

なお、標準物質の入手が困難な場合は、二次的に標定された物質で代用してよい。

重クロム酸カリウム－硫酸溶液

特級試薬重クロム酸カリウム5gを純水（脱気済み）210mlに溶解し、特級試薬硫酸 40mlを加える。

アンモニア水（1+1）

特級試薬アンモニア水 1 容と純水（脱気済み） 1 容を混合する。

塩化カルシウム

特級試薬塩化カルシウム（無水または二水和物）をそのまま用いる。

（器具）

エアーポンプ	吸引速度100ml /分程度	1 式
ウォルター式ガス洗浄瓶	容量250ml	5本
ガラスフィルター式ガス洗浄瓶	容量500ml	2本
（またはウォルター式ガス洗浄瓶でもよい）		
三口フラスコ	容量500ml	1個
分液漏斗	容量300ml	1本
サンプリングバッグ	容量5 l	1個
（アルミニウムバッグ）*2		
シリコン樹脂チューブ		
ろ過器（ブフナー漏斗（9 cmφ））		1式
ろ紙 5 種 C（9 cmφ）		
磁製皿		1式
窒素ガス（純度99.999%）		
スターラー		1式

② 操作（図I-5-3参照）

- (1) NISTシュウ酸16gを三口フラスコにはかり取る。
- (2) ガス洗浄瓶①に過マンガン酸カリウム溶液を250ml入れる。
- (3) ガス洗浄瓶②に硝酸銀溶液を250ml入れる。

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

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

5.2.2 市販ベンゼン合成装置を用いる場合の湿式分解法

① 試薬、器具及び測定装置

（試薬）

NISTシュウ酸二水和物（ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）

硫酸

特級試薬硫酸をそのまま用いる。

過マンガン酸カリウム

特級試薬過マンガン酸カリウムをそのまま用いる。

過マンガン酸カリウム・硫酸混液

特級試薬過マンガン酸カリウム12g

を純水（脱気済み） 260ml に溶解し
特級試薬硫酸40ml を徐々に加える。

ドライアイス

液体窒素

（器具）

天秤（秤量最小読み取り0.01g）

② 操作

市販のベンゼン合成装置を用いた場合のNISTシュウ酸による標準試料の作製法を述べる。自作によるベンゼン合成装置を用いる場合は、第Ⅰ部 5.2 に述べた方法でNISTシュウ酸を湿式あるいは乾式分解して得られる炭酸カルシウム試料からベンゼンを合成すればよい。

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

- (1) NISTシュウ酸約24 g を酸分解フラスコに入れ、純水 225ml とかくはん子を入れて溶解する。
- (2) 酸分解フラスコに硫酸15ml をかくはんしながら加える。
- (3) 500ml コニカルビーカーに過マンガン酸カリウム18g を取り、純水300ml を加えたのち硫酸7.5ml をよくかくはんしながら加える。
- (4) 調製した硫酸・過マンガン酸カリウム混液を酸分解フラスコ用の分液漏斗に移す。
- (5) 酸分解フラスコと分液漏斗を組立て、ベンゼン合成装置本体（図II-2-4）のジョイント-1 に接続する。
- (6) トラップ-1(T-1)をドライアイス-アルコールで、トラップ-2 (T-2), -3 (T-3)を液体窒素で冷却する。
- (7) 酸分解フラスコ内にある空気を排気するため、バルブ(V-17)を開き、次にバルブ(V-14)を「赤」方向にした後、バルブ(V-1)を開いてゲージ(G-1)が-25" Hgになるまで真空排気しバルブ(V-1)を閉じる。

- (8) 1～2分程度たったら、バルブ(V-14)を「青」線の方向にバルブ(V-17)を閉じる。
- (9) スターラのスイッチを入れシュウ酸溶液をかくはんしながらバルブ(V-1)を開ける。
- (10) 硫酸・過マンガン酸カリウム混液をフラスコに少量ずつ滴下し、シュウ酸を分解して二酸化炭素を発生させ、ゲージ(G-1)が -15 "Hg程度になったら、バルブ(V-2), (V-3), (V-4), (V-5), (V-6), (V-8)を開けて二酸化炭素を捕集する。
- (11) 操作(10)でゲージ(G-1)が -20 "Hgまで圧力が下がったら(V-2)を閉じ、再びゲージ(G-1)が $-10 \sim -5$ "Hgまで圧力が上昇するのを待つ。
- (12) ゲージ(G-1)が $-10 \sim -5$ "Hgまで上昇したらバルブ(V-2)を開けて二酸化炭素を捕集する。この操作は、シュウ酸が全て分解し二酸化炭素の発生がなくなるまで繰り返す。
- (13) シュウ酸溶液の色が透明から褐色に変化して二酸化炭素の発生が止まったら、バルブ(V-2), (V-9)を開けて、溶液中に溶け込んでいる二酸化炭素も捕集する。
- (14) バルブ(V-1), (V-2), (V-9)を閉じたのち、酸分解フラスコをベンゼン合成装置から取り外す。
- (15) ゲージ(G-1)の圧力変化を注意しながら、液体窒素を取り外しバルブ(V-9)を開けて真空排気する。
- (16) バルブ(V-5), (V-9)を閉じ、バルブ(V-11), (V-12), (V-13)を順次開けてストレージタンクに二酸化炭素を貯める。
- (17) トラップの二酸化炭素が全て気化したら、バルブ(V-12), (V-13)を閉じた後、マイクロトラップを液体窒素で冷却し、トラップ-1 (T-1), -2 (T-2)にある二酸化炭素を全て集める。
- (18) バルブ(V-11)を閉じたのち、バルブ(V-12), (V-13)を開き、マイクロトラップの液体窒素を取り外してストレージタンクに入れる。
- 以降の操作は、第Ⅱ部 2.2 ②のベンゼン合成操作と同様。

5.2.3 乾式分解法

シュウ酸の乾式分解装置を図I-5-4に示す。

① 試薬及び器具

(試薬)

NISTシュウ酸二水和物 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

酸化銅 (助燃剤) 250g程度

アンモニア水 (1+1)

特級試薬アンモニア水 1 容と純水 (脱
気済み) 1 容を混合する。

酸素ガス (純度99.7%以上)

窒素ガス (純度99.999%)

(器具)

石英製二重管式燃焼管 1式

外管 900mm×40mmφ、 内管 400mm×30mmφ

石英ウール

ウォルター式ガス洗浄瓶 容量500ml 2本

ガラスフィルター式ガス洗浄瓶 容量250ml 1本

連結用シリコン樹脂チューブ 2 m

(装置)

試料燃焼装置 (可動式管状炉、図I-3-1参照) 1式

② 操作 (図I-5-4参照)

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

- (9) 第一燃焼炉を燃焼管の右端に置き、400℃に昇温する。
- (10) 第一燃焼炉を15分間ごとに1cmずつ左へ移動させ、シュウ酸を燃焼する。
このとき発生した一酸化炭素は助燃剤（酸化銅）により完全に酸化されて二酸化炭素になり、アンモニア水中に捕集される。
- (11) 分解が終了したら、酸素及び窒素の供給を止める。
- (12) ガス洗浄瓶中のアンモニア水（1+1）をビーカーに移し、加熱して塩化カルシウムと反応させ、炭酸カルシウムとする。
- (13) 炭酸カルシウム沈殿をろ別乾燥後、重量を測定して回収率（通常95%以上）を計算する。ポリ袋に入れ密封し、デシケータ中に保存する。

導 入 管

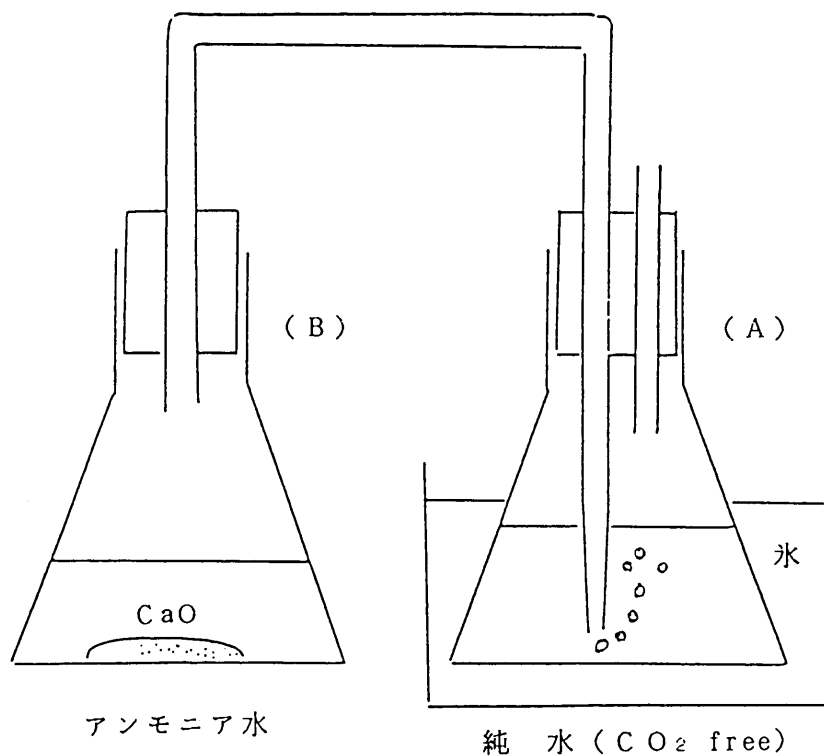


図 1-5-1 二酸化炭素を含まないアンモニア水の調製

導 入 管

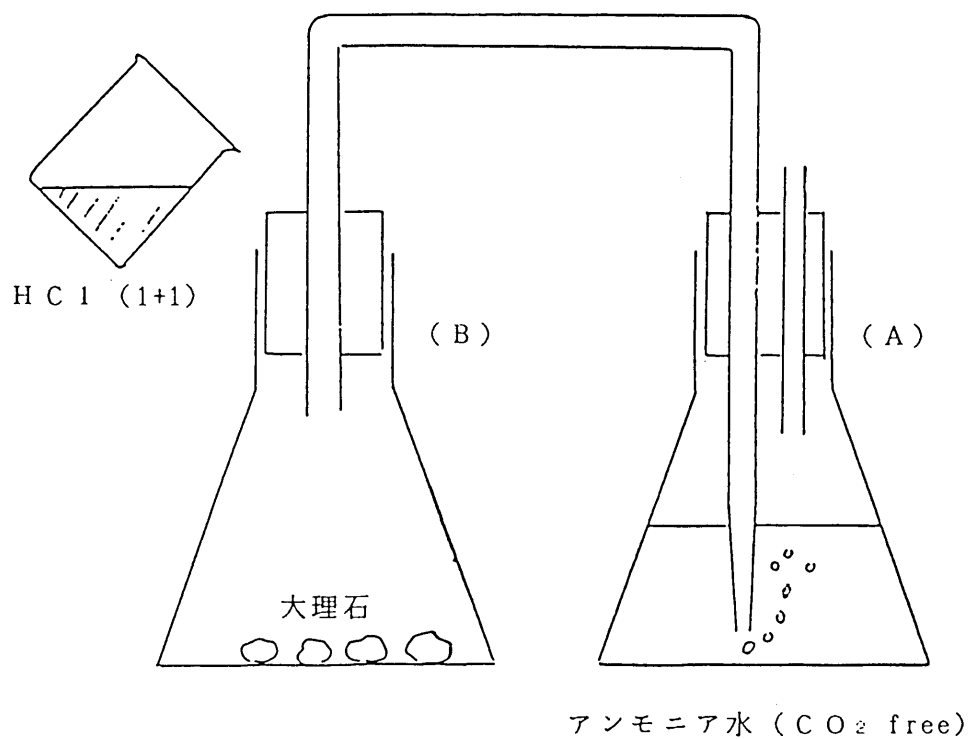


図 1-5-2 大理石の分解及び二酸化炭素捕集装置

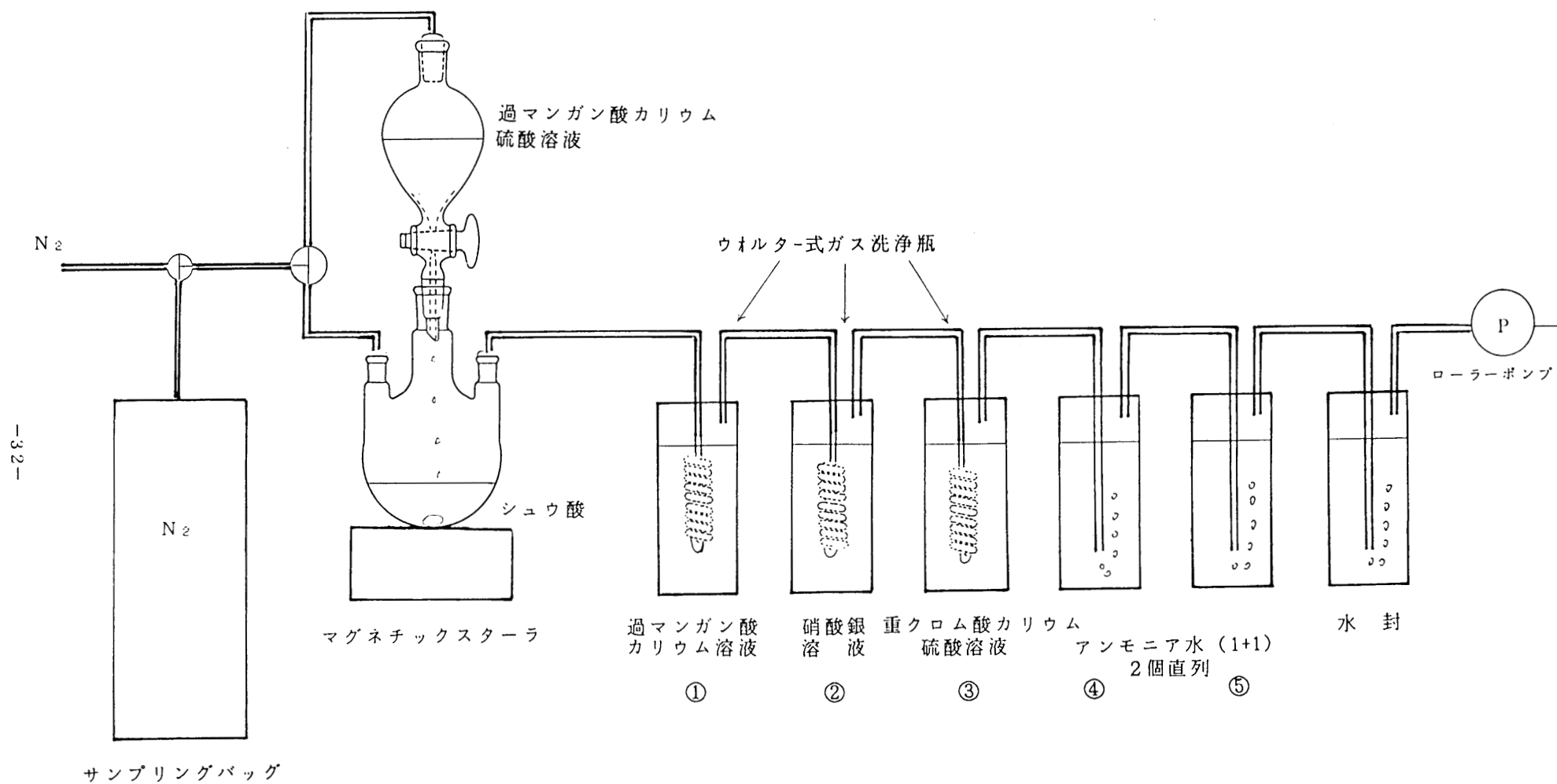


図 1-5-3 シュウ酸酸化-二酸化炭素捕集装置

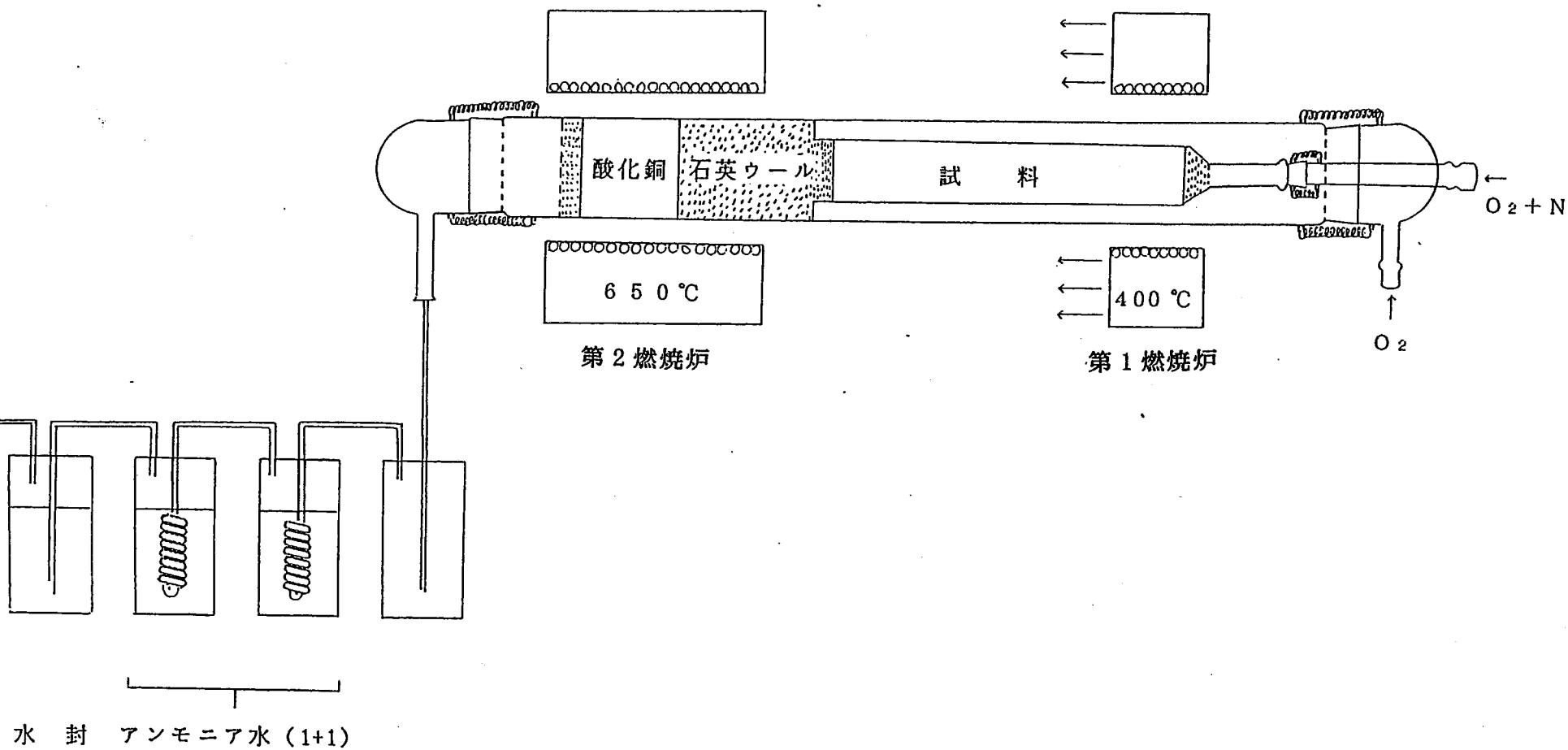


図 I-5-4 シュウ酸の乾式分解装置

第Ⅱ部 測定試料の調製及び測定

第 1 章 二酸化炭素吸収法による液体シンチレーション測定法

二酸化炭素をそのまま二酸化炭素吸収剤を含むシンチレータ溶液に吸収させて液体シンチレーション測定装置により¹⁴Cを測定する方法（以下「二酸化炭素吸収法」と表記する。）である。

1.1 測定試料の調製

第Ⅰ部 第1、2、3、4及び5章の方法で調製した炭酸カルシウムを酸と反応させて分解し、発生する二酸化炭素を吸収液に吸収させ、測定試料を調製する。所要時間は1試料あたり、およそ3時間である。

1.1.1 試薬及び器具

（試薬）

塩酸（1+1）

特級試薬塩酸1容と純水1容を混合する。

水酸化カルシウム溶液（飽和）

特級試薬水酸化カルシウムを純水に加熱溶解し、飽和溶液としたもの。

フェネチルアミン

$C_6H_5CH_2CH_2NH_2$ （二酸化炭素吸収剤）

液体シンチレーション測定用相当品無色透明のものを使用する。薄黄色に着色しているものもあり、測定時の計数効率低下を招くので注意する必要がある。

メタノール

特級試薬メタノールをそのまま用いる。

トルエンベースシンチレータ

蛍光剤2,5-ジフェニルオキサゾール（PPO）4 g、1,4-ビス〔2-（5-フェニルオキサゾール）〕ベンゼン（POPOP）0.3 gを特級試薬トルエン1ℓに溶解する。褐色瓶に入れ、冷暗所に保存する。

シリカゲル

約20 g 使用時にホットプレート上で脱水

する。

(器具)

サンプリングバッグ	アルミニウムバッグ	2 個	
三つ口丸底フラスコ	容量500mℓ	1 個	
冷却管	蛇管式	1 個	
分液漏斗	容量300mℓ	1 個	
テフロン製測定瓶	容量100mℓ	1 個	
ガス洗浄瓶	容量25mℓ、250mℓ	各 1 個	
三方コック	テフロン製	4 個	
ねじ式クリップ		1 個	
エアポンプ (ローラーポンプ 流量0～50mℓ / 分で調節可能なもの)			1 式

1.1.2 操作

① 装置の準備

- (1) 二酸化炭素吸収装置全体を図II-1-1に示すように組み立てる。
- (2) 三つ口丸底フラスコ底部にかくはん子を入れる。
- (3) 三つ口丸底フラスコ底部に炭酸カルシウム8.33 g (炭素 1 g相当) *1 をはかり取る。
- (4) 分液漏斗に塩酸 (1+1) 120mℓを入れる。
- (5) 分液漏斗上部の栓を外し、窒素ガスのホース口を分液漏斗内部に差し込みポンベからの窒素ガスを、流速300mℓ / 分程度で約 1 分間通して内部の空気を置換する。
- (6) サンプリングバッグー 1 の内部をポンベからの窒素ガスで、3 回置換した後、窒素ガスをポンベから約 3 ℓ 入れる。三方コック (1) のサンプリングバッグー 1 側を閉じる。

*1: 炭酸カルシウムの供試量が 8.33gに足りない場合は、第 I 部 5.1で調製する大理石ブランク (14C を含まない炭酸カルシウム) を加えて8.33gとする。

- (7) 三方コック(3)のガス洗浄瓶側を閉じた後、ボンベからの窒素ガス約3ℓで三つ口丸底フラスコからサンプリングバッグ-2に至る系内を置換し、サンプリングバッグ-2内の窒素ガス(大気を含む)をエアポンプにより排気する。この操作を3回繰り返すことにより、系内を窒素ガスで置換する。
- (8) 二酸化炭素捕集用第1、第2ガス洗浄瓶に吸収液を入れる。吸収液の組成を表II-1-1に示す。
- (9) ガス洗浄瓶(250ml)に水酸化カルシウム溶液(飽和)を200ml入れる。これは、吸収の際の二酸化炭素のもれをチェックするためである。
- (10) 三方コック(1)の窒素ガスボンベ側を閉じ、三方コック(2)の分液漏斗側を閉じ、三方コック(3)のサンプリングバッグ-2側を閉じる。
- (11) 第1ガス洗浄瓶のコックを開け、エアポンプを作動させ(流量50ml/分、約2分)、サンプリングバッグ-2内の窒素ガスを吸引し、第1、第2ガス洗浄瓶内を窒素ガスで置換する。
- (12) エアポンプを停止し、三方コック(3)の洗浄瓶側を閉じる。

② 試料(炭酸カルシウム)の分解操作

- (1) 三方コック(2)のサンプリングバッグ-1側を閉じる。
- (2) 冷却水を流す。
- (3) 分液漏斗のコックを開け、塩酸(1+1)120mlをゆっくり滴下し、炭酸カルシウムを分解する。20ml程度滴下したらスターラーでかくはんし、反応を促進させる。
- (4) 発生した二酸化炭素が、サンプリングバッグ-2の中に捕集されていることを確認する。(炭酸カルシウムと塩酸が反応すると、激しく二酸化炭素が発生するので、一旦サンプリングバッグに捕集し、後で一定速度の流速で吸収液に通すためにサンプリングバッグ-2を使用する。)
- (5) 反応が終了したら、三方コック(3)の冷却器側を閉じる。

③ 二酸化炭素の吸収操作

- (1) エアポンプでゆっくり吸引し(流速50ml/分)、サンプリングバッグ-2内に捕集された二酸化炭素を吸収液に通す。
- (2) サンプリングバッグ-2内の二酸化炭素がほとんど排出したら、エアポンプを一旦停止する。

- (3) 三方コック(3)のサンプリングバッグー2側を閉じ、三方コック(2)を三方に全開する。三方コック(1)が窒素ボンベ側に閉じていることを確認する。
- (4) エアポンプでゆっくり吸引し(流速50ml/分)、サンプリングバッグー1内の窒素ガスと共に系内に残留している二酸化炭素を吸収液に通す。
- 吸収中に生成する析出物(フェネチルアミンが二酸化炭素と反応して塩をつくるため)により、吸尿管の先端が詰まることがあるが、この場合一旦エアポンプを停止させ、第1ガス洗浄瓶のコックを閉じた後、そのコック手前のシリコン樹脂チューブをねじ式クリップで封じて取り外し、メタノール0.5mlをガス洗浄瓶の吸尿管内部に入れることにより析出物を溶解させることができる。
- (5) サンプリングバッグー1内の窒素ガスがほとんど排出したら、エアポンプを一旦停止する。
- (6) 三方コック(1)のサンプリングバッグー1側を閉じ、三方コック(3)のガス洗浄瓶側を閉じる。
- (7) ボンベからの窒素ガス約2ℓで、系内に残留する二酸化炭素をサンプリングバッグー2内に集める。
- (8) 三方コック(3)の冷却器側を閉じ、エアポンプでゆっくり吸引し(流速50ml/分)、サンプリングバッグー2内の窒素ガス(二酸化炭素を少量含む)を吸収液に通す。
- (9) サンプリングバッグー2内の窒素ガスを全て排出し、エアポンプを停止する。
- (10) 第1ガス洗浄瓶中の吸尿管をメタノール5ml(吸収中に生じた吸尿管内部の析出物を溶解した場合はその使用量を差し引く)で洗浄し、洗液を吸収液に合わせる。
- (11) 第1ガス洗浄瓶中の吸収液に、第2ガス洗浄瓶中の吸収液を加えた後、第2ガス洗浄瓶をトルエンシンチレータ5mlで洗浄し、洗液を吸収液に合わせ、蓋をする。
- (12) 軽く振り混ぜて析出物を溶解し、測定試料とする。

表Ⅱ－１－１ 吸収液の組成 単位：ml

	第一吸収瓶	第二吸収瓶	洗浄瓶	合計
フェネチルアミン	3 0	2	—	3 2
メタノール	3 3	5	5	4 3
トルエンシンチレータ	1 5	5	5	2 5

(注) この条件では、炭酸カルシウムとして 9 g (炭素1.1g) まで吸収可能である。

1.2 測定

1.2.1 測定装置

測定装置としては、低バックグラウンド液体シンチレーション測定装置を用いる。測定バイアルとしては、容量の大きい100ml テフロンバイアルを用いる。*²

* 2: 一般的な低バックグラウンド液体シンチレーション測定装置では20ml または100ml の測定バイアルが使用されている。本分析法の場合20ml 測定バイアルを使用することは可能ではある。しかし、この場合 100ml のバイアルを用いた時より測定試料に導入できる炭素量が 1 / 5 になるため、分析の定量可能レベルが大きくなる。一方、バックグラウンド計数率は 100ml バイアルと20ml バイアルを比較すると、20ml バイアルの方が小さい。これらのことから、計数効率のよい測定装置 (70%程度) を用いれば、20ml バイアルでも 0.04 Bq/gC程度の定量可能レベルを得られる。

1.2.2 測定条件の設定

① 測定ウィンドウの設定

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

- (1) 計数開始約1時間前に第I部 5.2で作製した標準試料（ 18.32dpm/g 炭素）及び 5.1で作製したブランク測定試料の計2試料をサンプルチェンジャにセットする。まず標準試料を検出部に入れる。
- (2) ^{14}C 測定用チャンネルで500分間以上測定し、 ^{14}C のスペクトルを画面上で確認する。下限ディスクリミネータ（LLD）を 10keV 相当付近に設定し、上限ディスクリミネータ（ULD）を20、30、… 100keV と移動させ、その都度各ウィンドウにおける計数率 S （cpm）を求める。
- (3) つぎにブランク測定試料を検出部に入れ、同様に ^{14}C 測定用チャンネルで500分間以上測定する。下限ディスクリミネータ（LLD）を 10keV 相当付近に設定し、上限ディスクリミネータ（ULD）を20、30、… 100keV 相当に移動させ、その都度各ウィンドウにおける計数率 B （cpm）を求める。
- (4) 各ULDについて、計数効率 $E = [(S - B) / 18.32] \times 100$ （％）を求める。
- (5) リニアグラフ用紙の横軸をULDの目盛り、縦軸をFOMとしてプロットする。
- (6) 同図より、FOMの最大値を与えるULDに設定し直す。

② 外部標準チャンネル比の測定

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

まず、外部 γ 線源 (^{137}Cs) を測定試料の近傍に挿入し、 $\gamma + \beta$ (γ 線によるコンプトン電子スペクトルと ^{14}C による β 線スペクトルの和) のスペクトルを測定する。続いて外部 γ 線源を外し β 線 (^{14}C による β 線のみのスペクトル) を測定する。次に各チャンネルにおいて、 $\gamma + \beta$ の積算カウントから β のみの積算カウントを減算し、純粹に γ 線によるコンプトンスペクトルを得る。このスペクトルのLLDから高エネルギー領域における全面積 (全計数) をある一定の割合で内分するチャンネルを求め、このチャンネルに固有の係数を乗じて試料のESCR値とする。

本法では、NISTシュウ酸による標準試料、未知試料及び大理石ブランク試料を調製後、短時間のうちに一組として測定するため、それらのクエンチングレベルは通常同程度である。このことを確認するためにESCRを用いることとし、ESCR値を用いた計数効率の補正は行わない。

1.2.3 試料の測定

- (1) 調製した測定試料、ブランク測定試料及び標準試料をサンプルチェンジャ上にセットする。
- (2) ^{14}C 測定用チャンネルの測定ウィンドウの設定を行う。
- (3) 1 試料ずつ交互にESCR測定と ^{14}C 測定 (測定時間50分) を繰り返し行い、少なくとも10回、500分以上の計数時間を確保する。 *3
- (4) 測定終了後、得られたデータを用い、1.3に示す計算方法により試料中の ^{14}C の比放射能を求める。

*3: 測定時間を 500分とした場合、ひとつの試料について長時間連続測定するよりも (例えば50分×10回)、50分測定を1回行ったら、次の試料に交換し50分測定するというようにしたほうが計数効率の変化の影響を小さくすることができる。

1.3 計算

1.3.1 ^{14}C 濃度の計算

試料中の ^{14}C 比放射能を次式により算出する。

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

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

ここで、

C : ^{14}C の比放射能 (Bq/g炭素)

σ_c : C の標準偏差 (1 σ)

S : 試料のカウント数

B : ブランク測定試料のカウント数

t_s : 試料の計数時間 (秒)

t_b : ブランク測定試料の計数時間 (秒)

E : 試料の計数効率 (%)

W_c : 供試量 (g炭素)

試料の単位体積または単位重量当りの ^{14}C 濃度を求める場合は、次式により算出する。

$$C' = (S/t_s - B/t_b) \times 100/E \times W_s/W_m \times 1/V$$

$$\sigma_{c'} = (S/t_s^2 + B/t_b^2)^{1/2} \times 100/E \times W_s/W_m \times 1/V$$

ここで、

C' : ^{14}C の放射能濃度 (Bq/m³、Bq/l、Bq/kg乾土、Bq/kg乾物)

$\sigma_{c'}$: C' の標準偏差 (1 σ)

W_s : 回収した炭酸カルシウム重量 (g)

W_m : 測定試料調製に用いた炭酸カルシウム重量 (g)

V : 供試量 (m³、l、kg乾土、kg乾物)

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

ここで

S_{NIST} : 標準試料のカウント数

t_{NIST} : 標準試料の計数時間 (秒)

W_{NIST} : 標準試料の供試量 (g炭素、通常1g)

18.32 : 標準試料の比放射能 (dpm/g炭素)

である。

1.3.2 定量可能レベル

液体シンチレーション測定法・二酸化炭素吸収法による環境試料中¹⁴Cの比放射能の分析目標値は、以下の測定条件において、正味計数率に伴う計数誤差 (1σ) の3倍を検出し得る限界の計数率とした場合、約0.02 Bq/g炭素 (約1.2dpm/g炭素) である。

- | | |
|-----------------|---------------|
| (1) 測定容器 | : 100ml テフロン瓶 |
| (2) 測定時間 | : 500 分 |
| (3) バックグラウンド計数率 | : 11 cpm |
| (4) 計数効率 | : 55 % |
| (5) 供試量 (炭素吸収量) | : 1.0 g |

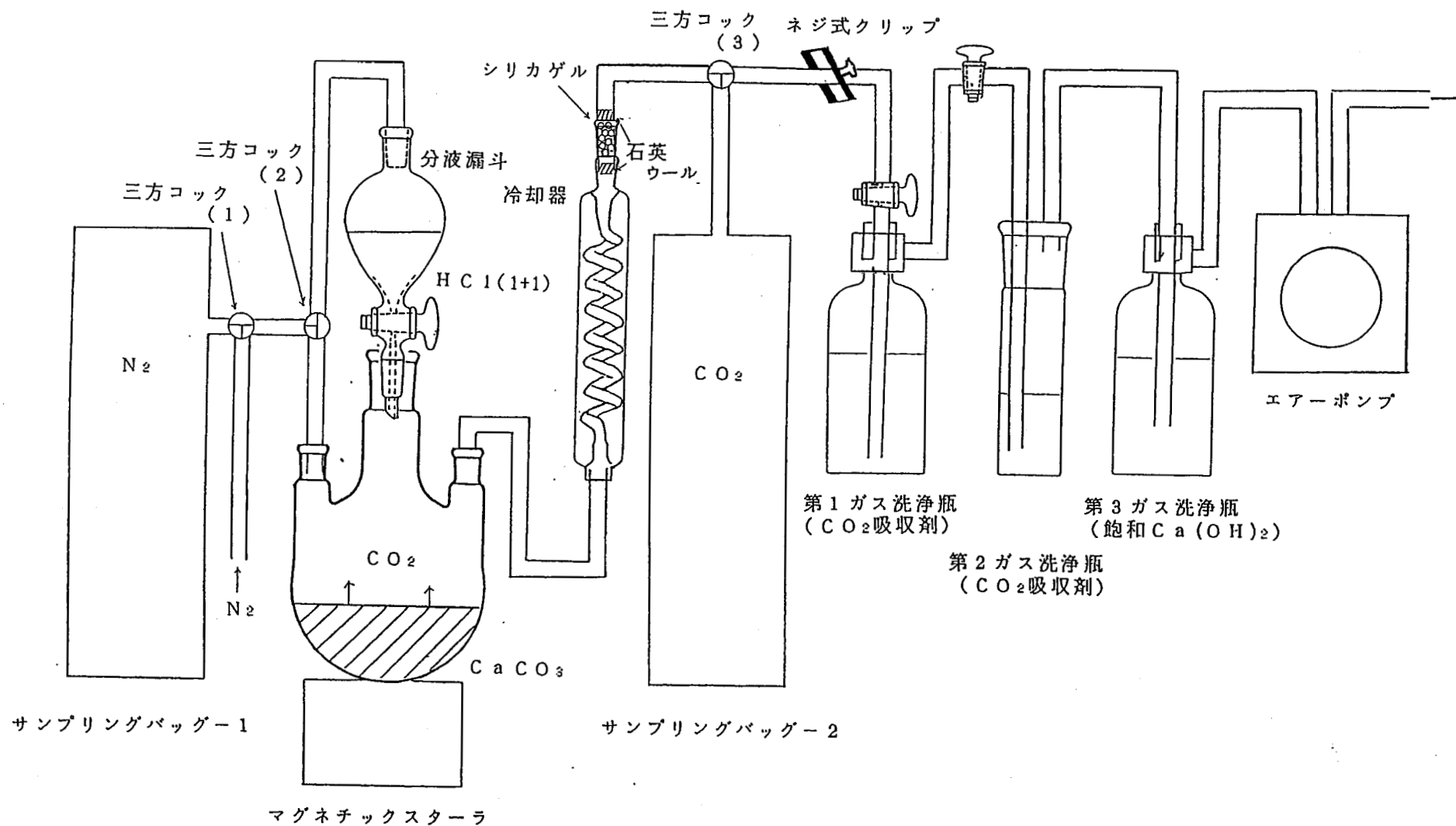


図 II-1-1 二酸化炭素吸収装置

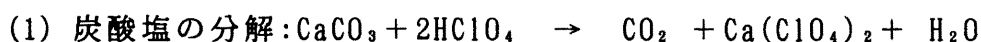
第2章 ベンゼン合成法による液体シンチレーション測定法

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

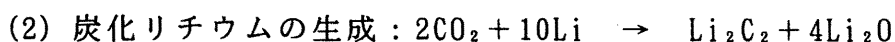
第I部 第1、2、3、4及び5章の方法で調製した炭酸カルシウムから、二酸化炭素を発生させ、ベンゼンを合成し、シンチレータと混合して測定試料とする。

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

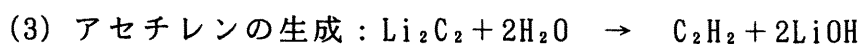
二酸化炭素を用いてベンゼンを合成するまでの過程は、一般に次に示すとおりである。（図II-2-1 フロシート参照）



二酸化炭素を発生させるために用いる酸として、過塩素酸またはリン酸が用いられる。この際、あまり急激に酸を注ぐと泡が発生して、試料粉末と共に反応容器に充満し溢れだす。進行状態を見ながら容器を揺り動かす等をして、試料にまんべんなく酸が行き渡るようにゆっくり注ぐのがよい。



二酸化炭素と金属リチウムの反応で炭化リチウム(Li_2C_2)を生成する過程は、耐圧性の金属容器に金属リチウムを入れ真空にした後、容器の底をバーナー等で加熱し、二酸化炭素と少しずつ反応させる。この反応は発熱反応のため初期の段階は容器の底の灼熱状態を見ながら600℃程度に止め、反応が自発的に進行し始めた後、容器内の圧力を監視しながら二酸化炭素と徐々に反応させる。全ての二酸化炭素を流し込んだ後、約800℃で30分以上強熱し、反応を完結させる。生成反応後、反応容器の底を水で冷し室温まで冷却する。炭化リチウム(Li_2C_2)の生成を95%以上の収率で行うことができる。



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

チウムの最大 β 線エネルギーが18keVと低く、最大 β 線エネルギー156keVの ^{14}C の測定にはあまり妨害とはならない。

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

アセチレンの三重合によるベンゼンの合成では、触媒の調製と活性化が重要である。

触媒はアルミナ担体の表面に五酸化バナジウムを付着させ活性化させたもの、また市販されている触媒を、使用直前に活性化したものを用いる。

アセチレンの三量化反応は、初めアセチレンの圧力を少し高めにすることが必要である。最初の30分間はかなり急速に反応が進行するが、後は徐々にしか進まない。この反応は発熱反応なので、触媒の入ったカラムを氷冷することも反応を早め、収率を高めるために有効である。使用する触媒の量はベンゼン1g当たり約2g必要である。この場合の化学収率は85%以上であり、三量化の際の同位体効果は無視し得る。

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

2.1 自作したベンゼン合成装置を使用した場合

2.1.1 試薬、器具及び装置

（試薬）

過塩素酸

特級試薬過塩素酸（60%）をそのまま用いる。

エタノール

1級試薬エタノールをそのまま用いる。

ドライアイス

1試料あたり1kg程度必要。

液体窒素

1試料あたり10ℓ程度必要。

二酸化炭素、アセチレン及びベンゼン捕集用寒剤

ベンゼン重合用触媒	五酸化バナジウム触媒 * ¹ (または三価クロムアルミナペレット、市販品)
金属リチウム	ホイル状またはロッド状のもので、純度99.8%以上のものを用いる。 * ² なお、オイル漬けの金属リチウムは炭素の汚染のおそれがあるため使用しないこと。
無トリチウム水 (蒸留済)	1 ~ 2 ℓ (使用直前に脱気する)
氷	低圧反応槽冷却用
真空グリース	
(器具及び装置)	
真空デシケータ	金属リチウム保管用
デュワー瓶	容量500ml、5本
ジャッキ	5個
スターラー	1式
ベンゼン合成装置	1式 (図II-2-2、II-2-3参照)
電気炉	1台

*1: 0.5~1mmの粒度の活性アルミナ100gに対し、メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 10gを加え、かぶる程度の水を加えて加熱かくはんし、溶解する。一晩放置後、水洗し、110℃で乾燥し、デシケータ中に保存する。

使用済みの触媒は、電気炉を用いて 400~ 500℃で焼くことにより簡単に再生され、繰り返し使用できる。

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

2.1.2 操作

① 真空ラインの漏れ確認及び真空排気操作

- (1) 真空ライン中の液体窒素トラップNを液体窒素で冷却する。 *³
- (2) 真空ポンプ（油回転ポンプ）を始動する。
- (3) 真空ライン中の全てのバルブが閉じていることを確認した後、バルブOを開ける。ラインの真空度（真空漏れの有無）を確認するため、ポンプに近い方のバルブから開ける。
- (4) バルブMを開ける。
- (5) バルブQを開ける。
バルブRを開ける。
- (6) バルブBを開け、ピラニ真空計で真空度が0.005 Torr *⁴ 以下になるまで真空排気する。
- (7) バルブLを開け、ピラニ真空計で真空度が0.005 Torr以下になるまで真空排気する。
- (8) バルブIを開け、ピラニ真空計で真空度が0.005 Torr以下になるまで真空排気する。
- (9) バルブHを開け、ピラニ真空計で真空度が0.005 Torr以下になるまで真空排気する。
- (10) トラップLのバルブS及びTを開け、同様に真空度を確認する。
- (11) トラップIのバルブV及びWを開け、同様に真空度を確認する。

*³: これは真空ポンプからの油がライン内に拡散しないようにするため、及びライン中の水分がポンプ内に入るのを防止するためである。操作中常にこの液体窒素が十分入っているよう注意する。

*⁴: 本分析法で用いられている圧力の単位は、主にTorr(mmHg)であるが、国際単位系（S I）で用いられるPa（パスカル）との関係を以下に示す。

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

- (12) トラップD及びEの各バルブを開け、同様に真空度を確認する。なお、トラップDは予め重量を測定しておく。
- (13) ガス溜め(6 l)のバルブPを開け、同様に真空度を確認する。
- (14) 下側のラインのバルブを全て開き、真空度が0.005 Torr以下になるまで真空排気する。
- (15) バルブFを開け、マノメータ(デジタル方式が使いやすい)の読みを、ゼロ調整つまみにより、0.0 mmHg(小数点以下1桁まで表示される)に調整する。
- (16) 真空ライン中のバルブO以外の全てのバルブを一旦閉じる。この時、真空ポンプに対して遠いバルブから順次閉める。

② 寒剤の準備

- (1) ドライアイス-エタノール寒剤(-70℃以下)をデュワー瓶中に調製する。

③ 触媒の活性化

- (1) 重合触媒を活性化する。^{*5}

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

④ 試料(炭酸カルシウム)の分解

- (1) 試料(炭酸カルシウム)20g程度を試料分解装置の反応容器(300~500ml)に入れる。このとき容器の壁にはできるだけ付着しないように、容器の底部分に入れるとよい。
- (2) かくはん子を入れ、さらに脱気水10mlを加えて試料を湿らせる。これは過塩素酸を滴下する際の試料容器壁への飛散を防ぐためである。

^{*5}: このとき触媒の色は黒褐色から黄緑色に変化する。加熱の目的は、不純物の除去及び触媒の活性化である。特に水分が吸着していると反応性が悪くなる。

- (3) 過塩素酸を分解に必要な量 *⁶ だけ、滴下漏斗に入れる。
- (4) 滴下漏斗の上部コックの接合部分に真空グリースを塗り、漏れの無いことを確認する。
- (5) スターラー本体を反応容器下部にセットする。
- (6) 石英ウールをバルブ J と反応容器の接合部分に詰め、反応容器を真空ラインの所定の位置にセットする。 *⁷
- (7) 滴下漏斗を反応容器にセットする。
- (8) 真空ラインの全てのバルブが閉じていることを確認した後、バルブ M、L 及び J を開け、反応容器中を約 3 分間真空排気する。
- (9) バルブ L を閉じる。 *⁸
- (10) トラップ K を液体窒素で冷却する。(トラップ下部より 5cm 位までを冷却すればよい)
- (11) 滴下漏斗のコックを開け、過塩素酸を少しずつ滴下し、試料を分解する。
ここで発生する気体は二酸化炭素と水蒸気である。
- (12) トラップ K に二酸化炭素が付着するのを確認する。
- (13) 分解反応がおさまるのを待ち、再度、過塩素酸を少しずつ滴下する。スターラーを回転させながら、この操作を繰り返し、試料を全て分解する。
- (14) 分解終了後、バルブ J を閉じる。
- (15) 滴下漏斗の上部コックを開け、反応容器内を大気圧にする。
- (16) 反応容器部分は取り外し、洗浄した後、乾燥する。

⑤ 二酸化炭素の精製

- (1) トラップ L をドライアイス-アルコールで冷却する。(水分除去用)
- (2) バルブ S、Q、R 及び E を開け、トラップ L から上部ラインを通してトラップ E までを、真空度が 0.005 Torr 以下になるまで真空排気する。
- (3) (2) で開けたバルブを閉じる。

*6: 炭酸カルシウム 25g を分解するには 55ml の 60% 過塩素酸が必要である。

*7: 過塩素酸の泡がライン中の飛び散らないようにするためである。

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

- (4) トラップKにセットしてある液体窒素のデュワー瓶を少し持ち上げ（液体窒素液面を上げる）、バルブLを少し開け、少量の空気を真空排気する。
- (5) バルブL及びMを閉じる。
- (6) トラップEを液体窒素で冷却する。
- (7) バルブT、S、Q、R及びEを開ける。
- (8) トラップKをドライヤーの温風で加温し、二酸化炭素を気化させる。
- (9) 気化した二酸化炭素がトラップEに捕集されることを確認する。 *⁹
- (10) トラップLに水が溜まってくるのを確認する。（水分除去）

このときのピラニ真空計の指示値は大体10Torr位である。

- (11) トラップK内の二酸化炭素（及び若干量の水分）が気化するにつれて、しだいにピラニ真空計の指示値が下がり始める。この時、二酸化炭素はトラップEに移動している。トラップKの内管部分に若干水分が残るが、無理に加温を続けてはならない。
- (12) バルブS、Tを閉じて、ドライアイス－アルコールトラップを外す。
- (13) 真空度が安定するまで、液体窒素による二酸化炭素の捕集を継続し、全ての二酸化炭素をトラップEに捕集する。（二酸化炭素精製終了）
- (14) バルブE、R及びQを閉じる。

⑥ 二酸化炭素の回収率測定（回収率を求める場合には以下の操作を行う）

A 系の体積の測定（一度求めておけばその都度実施する必要はない。）

- (1) トラップEの体積を正確に求める。トラップE内部に水を満たし、その水をメスシリンダーに移して測定する。（例 188ml）
- (2) 第I部 1.1で使用するサンプリングバッグに窒素ガスを満たし、バルブAにセットする。
- (3) 真空ライン内部を十分真空排気し、デジタルマノメータの指示値が0.0mmHgであることを確認する。

*⁹： 気化中はピラニ真空計が振り切れるが、全て気化した後は再び真空度が上がってくる（回復する）。二酸化炭素がトラップEに捕集されていないと圧が上がって危険であるので、このような場合は再びトラップKを液体窒素で冷却する。

- (4) O以外の全てのバルブを閉じる。
- (5) バルブE、R、Q及びF（デジタルマノメータ）を開ける。
- (6) バルブAをゆっくり開け、サンプリングバッグ内の窒素ガスを上部ラインを通して、トラップEまで拡散させる。このときのデジタルマノメータの指示値（差圧）を確認する。（例 758.0mmHg）
- (7) バルブA及びEを閉じる。
- (8) バルブMを開け、再び上部ラインを真空排気する。デジタルマノメータの指示値が再び0.0mmHgになるのを確認する。
- (9) バルブQを閉じ、バルブPを開ける。
- (10) バルブEを開け、窒素ガスをガス溜めまで拡散させ、そのときのデジタルマノメータの指示値を記録する。（例 21.0mmHg）
- (11) ボイルの法則（ $PV=一定$ ）により、窒素ガスを拡散させた部分（トラップEからガス溜めPまで）の体積を求める。

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

B 二酸化炭素の収量の計算

- (1) バルブM、Hが閉じていることを確認する。
- (2) バルブR、Pを開ける。
- (3) バルブBを閉じ、バルブFを開け、マノメータの指示値が0.0mmHgであることを確認する。バルブEを開け、トラップEの液体窒素トラップを外す。
- (4) トラップEをドライヤーの温風で加温し、バルブHから上部ラインを通して、A(11)で求めたガス溜め及びバルブQまでの体積既知の部分に二酸化炭素を拡散させる。
- (5) デジタルマノメータの指示値を確認する。最初0.0mmHgであった値が、二酸化炭素の気化とともに、しだいに圧力が上昇してくる。（例 544.1mmHg）
- (6) トラップEに何も残らないことを確認する。水分が残った場合、トラップEの下部に丸い水滴が残る。
- (7) トラップEをドライヤーの冷風で冷却する。温度による膨張で、内圧が上昇するのを防止する。
- (8) 温度計で室温を確認する。（例 24.3℃）
- (9) 最終的なデジタルマノメータの指示値を確認する。（例 544.1mmHg）

- (10) 気体の状態方程式 ($PV=nRT$) から、二酸化炭素の収量を計算する。
- (11) さらに、炭酸カルシウムから二酸化炭素に変換した際の炭素の回収率（通常90%以上）を計算する。ここで、気体定数 R は $62.36 \text{ [Torr} \cdot \text{l} / \text{mol} \cdot \text{K}]$ である。
- (12) 再度トラップ E を液体窒素で冷却し、二酸化炭素を捕集する。しだいにデジタルマノメータの指示値が初期値 (0.0 mmHg) に近づくのを確認する。（この過程は 30 分程度かかる。）
- ⑦ 炭化リチウムの生成
- (1) 実験用手袋（サクラメン等）をする。
- (2) 真空デシケータから金属リチウム（ホイール状またはロッド状）を取り出す。
- (3) 反応式から所要量（炭酸カルシウム 10g に対し、リチウム 3.8g 必要）を切り取り、低圧反応槽の底部に入れる。（計算値より 10% 程度多めに用いる。）
- (4) 低圧反応槽に蓋をし、真空ラインと接続する。圧力計を取り付ける。
- (5) バルブ E を閉じる。
- (6) バルブ P を閉じる。
- (7) バルブ M、Q、R、Y 及び X を順次開け、上部ラインから反応槽内を真空排気する。真空ポンプに近い方から小刻みに真空引きするとよい。
- (8) 真空度が上がるのを待つ。この過程は 30 分から 1 時間程度かかる。
- (9) ピラニ真空計の指示値が、 0.05 Torr 以下になるのを確認する。
- (10) 低圧反応槽に冷却水を流す。
- (11) ガスバーナーで、低圧反応槽底部を加熱する。
- (12) 金属リチウム表面の脱ガスにより、一時的に真空度が悪くなる。

- (13) 金属リチウムが溶け出すのを確認する。*10 このとき、金属リチウムは600℃程度の温度に達しており、低圧反応槽を軽く揺らして溶けた金属リチウムを底面全体に行き渡らせる。
- (14) バルブRを閉じる。
- (15) バルブB（ピラニ真空計）を閉じ、バルブF（デジタルマノメータ）を開ける。
- (16) バルブEを開け、トラップEをドライヤーの温風で加温し、二酸化炭素を気化させ、金属リチウムと反応させる。金属リチウムの表面が黒く変色する。
(13)～(16)の操作はできるだけすみやかに行う。
- (17) マノメータの指示値がしだいに上昇するのを確認する。*11
- (18) デジタルマノメータの指示値が、0.0mmHg程度になる（反応の終点）まで待つ。
- (19) 反応終了後、バルブXを閉じる。
- (20) バルブYを閉じる。
- (21) 反応槽はさらに2時間程度ガスバーナーによる加熱（800℃）を継続する。
金属リチウム表面が、炭化リチウムの生成により灰色に変化することを確認する。
- (22) バルブX、C及びP以外の全てのバルブを開け、ライン内を真空排気する。
- (23) バルブPを開け、同様に真空排気する。
- (24) 2時間後、ガスバーナーによる加熱を止める。
- (25) 反応槽をドライヤーの冷風で冷却し、室温に戻す。

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

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

⑧ 触媒の準備

- (1) 真空ラインのバルブを全部閉じる。
- (2) 電気炉（500℃）で加熱処理した触媒120 g程度を、熱いうちに触媒カラムCに移し入れる。このとき、触媒の色は黄緑色をしている。
- (3) 触媒カラムCの入り口に少量の石英ウールを詰める。
- (4) 触媒カラムCを真空ラインに接続する。
- (5) バルブM、Q、R、Cを順次ゆっくり開け、上部ラインから触媒カラムCを真空排気する。真空度が0.005Torr以下に達するのをピラニ真空計で確認する。
- (6) バルブCを閉じる。
- (7) 触媒カラムCを氷水で冷却する。

⑨ アセチレンの生成

- (1) 炭化リチウムの入った低圧反応槽を氷水で冷却する。
- (2) トラップI、Gをドライアイス－エタノールで冷却する。（水分除去用）
- (3) トラップK、Lを液体窒素で冷却する。（アセチレン捕集用）
- (4) バルブQ、Rを閉じる。上部ラインは使用しない。
- (5) 低圧反応槽に水タンクをセットし、脱気した、トリチウムを含まない水1～1.5ℓを入れる。
- (6) バルブL、Iが閉じていることを確認する。
- (7) バルブSを閉じる。
- (8) バルブXを開ける。
- (9) 水タンクの注入バルブZを少し開け、反応槽内に水を少しずつ加え、アセチレンを発生させる。トラップK及びL内部にアセチレンが捕集されてくることを確認する。

- (10) バルブ S を少し開ける。 *¹²
- (11) バルブ S を閉じて、圧力が上がらなくなることを確認する。 *¹³
- (12) バルブ X 及び Y を閉じる。
- (13) バルブ H を閉じる。
- (14) バルブ V 及び W を閉じる。
- (15) バルブ S 及び L が閉じていること、またバルブ T が開いていることを確認した後、トラップ L の液体窒素を外す。トラップ L をドライヤーの冷風で加温し、アセチレンを全てトラップ K に移動させる。
- (16) バルブ S、T を閉じる。
- (17) バルブ L を少し開け、真空ポンプで水素ガスを除去する。(10～15秒)
- (18) バルブ L を閉じる。

⑩ アセチレンの精製

- (1) バルブ S を開け、トラップ L の内部を、真空排気する。
- (2) バルブ Q、R 及び E を開け、上部ラインからトラップ E までを真空排気する。
- (3) トラップ L をドライアイスーアルコールで冷却（水分除去用）し、トラップ E を液体窒素で冷却する。
- (4) バルブ M を閉じ、バルブ B（ピラニ真空計）を開ける。

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

*13: この時、発生しているガスはアセチレンだけである。

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

- (5) トラップKの液体窒素を外し、ドライヤーの温風で加温し、アセチレンをトラップEに移動させる。アセチレンが気化し、圧力が10Torr程度まで上昇する。この時、反応管E内部にアセチレンが付着するのを確認する。付着が認められない場合、ライン内圧力が異常に上昇するので、再度トラップKを液体窒素で冷却し、バルブ等の再点検を行う。
- (6) アセチレンが全て気化した後、トラップKの導入管内部に水分が若干量付着していることを確認する。
- (7) アセチレンがトラップEに捕集されるにつれ、ピラニ真空計の指示値が下がり始める。
- (8) バルブS及びTを閉じる。
- (9) ピラニ真空計の指示値がこれ以上下がらなくなるまで(0.01Torr以下)待つ。
- (10) バルブMを少し開け(10～15秒)、上部ラインを通して水素を排出する。
- (11) バルブEを閉じる。そのままの状態上部ラインをバルブEまでを真空排気する。
- ⑪ アセチレンの回収率測定(回収率を求める場合には以下の操作を行う)
- (1) バルブQを閉じる。
- (2) バルブPを開ける。
- (3) バルブB(ピラニ真空計)を閉じ、バルブF(デジタルマノメータ)を開ける。デジタルマノメータの指示値が0.0mmHgであることを確認する。
- (4) バルブEを開け、トラップEの液体窒素トラップを外す。
- (5) トラップEをドライヤーの冷風で加温し、バルブHから上部ラインを通して、ガス溜め及びバルブQまでの部分(体積既知)にアセチレンを拡散させる。
- (6) 温度計で室温を確認する。(例 24.3℃)

- (7) デジタルマノメータの指示値を確認する。＊14
- (8) 気体の状態方程式 ($PV=nRT$) から、アセチレンの収量を計算する。ここで、気体定数 R は $62.36 \text{ [Torr} \cdot \text{l} / \text{mol} \cdot \text{K}]$ である。二酸化炭素からアセチレンに変換する際の回収率 (通常90%以上) を計算する。
- (9) 再度トラップEを液体窒素で冷却し、アセチレンを捕集する。
しだいにデジタルマノメータの指示値が初期値 (0.0mmHg) に近づくのを確認する。(この過程は30分程度かかる。)
- (10) バルブBを開けて、ピラニ真空計の指示値を確認した後、安定になる (0.1Torr以下) まで液体窒素によるアセチレンの回収を継続する。
- (11) バルブEを閉じる。

⑫ アセチレンの重合によるベンゼンの合成

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

＊14: 最初0.0mmHgであった値が、アセチレンの気化とともに、しだいに圧力が上昇してくる。(例、263.4mmHg)

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

(9) トラップ L、K、I 及び G を取り外して洗浄し、乾燥する。これを再び真空ラインにセットした後、バルブ C を除く全てのバルブを開けて系内を真空排気する。

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

⑬ ベンゼンの抽出（焼き出し）

(1) バルブ Q、R 及びトラップ D のバルブを開け、上部ラインから系内を真空排気する。

(2) バルブ B を開け、ピラニ真空計で真空度が十分に上がっていることを確認する。

(3) バルブ R を閉じる。

(4) トラップ D を液体窒素で冷却する。

(5) バルブ D、C を開ける。

(6) 触媒カラム C を、マントルヒータで包んで加熱（100～200℃）する。

(7) ベンゼンがトラップ D の内部に付着してくるのを確認し、2～3 時間位加熱を継続する。

(8) ドライヤーで触媒カラム C の上部を加熱し、バルブ C を閉じる。

(9) トラップ D のバルブを閉じ、液体窒素を外す。

(10) トラップ D をそのまま放置し、凍っているベンゼンが自然に溶解するのを待つ。

(11) トラップ D を真空ラインから外して、重量を測定する。

(12) トラップ D の風袋重量を差し引いて、回収されたベンゼンの重量を求め、保存用ガラスバイアルに移し入れる。ベンゼン重量から回収率（通常 80% 以上）を計算する。

(13) 合成したベンゼンは冷凍して保存する。

⑭ 真空ポンプの停止

(1) バルブ O を閉じて、真空ポンプを停止させ、リークバルブを開け大気圧に戻す。真空ラインには大気をいれてはならない。これは大気中の水蒸気が入ってしまうためである。

(2) バルブ M が閉じていることを確認した後、液体窒素トラップ N を外して洗

浄し、乾燥する。

⑮ 低圧反応槽の空焼き

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

2.2 市販ベンゼン合成装置を使用した場合の操作

現在市販されているベンゼン合成装置を用いたベンゼン合成の工程を図II-2-1に示す。なお、本操作手順は図II-2-4に示すベンゼン合成装置のバルブ操作を示したもので、同様なシステムにのみ適用可能なものである。

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

① 試料の分解

- (1) 炭酸カルシウム40 gを図II-2-5に示す酸分解フラスコに取り、純水300mlとかくはん子を入れる。
- (2) 分液漏斗にリン酸(1+1) 200mlを入れ酸分解フラスコを組立て、図II-2-4に示すベンゼン合成装置のジョイント-1に接続する。
- (3) トラップ-1 (T-1)をドライアイス-アルコールで、トラップ-2 (T-2), -3 (T-3)を液体窒素で冷却する。
- (4) 酸分解フラスコ内にある空気を排気するため、バルブ(V-17)を開き、次にバルブ(V-14)を赤方向にしたのち、バルブ(V-1)を開いてゲージ(G-1)が-25" Hgになるまで真空排気を行いバルブ(V-1)を閉じる。
- (5) 1～2分程度たったら、バルブ(V-17)を閉じる。
- (6) スターラのスイッチを入れ炭酸カルシウムと純水をよくかくはんさせ、バルブ(V-1)を開ける。
- (7) 分液漏斗のバルブを調整してフラスコにリン酸を少量ずつ滴下し炭酸カルシウムを分解して二酸化炭素を発生させ、ゲージ(G-1)が-15" Hg程度になったらバルブ(V-2), (V-3), (V-4), (V-5), (V-6), (V-8)を開けて発生した二酸化炭素を捕集する。
- (8) ゲージ(G-1)が-20" Hgまで圧力が下がったら、バルブ(V-2)を閉じる。ゲージ(G-1)が-10～-5" Hgまで上昇したらバルブ(V-2)を開けて二酸化炭素を

捕集し、ゲージ(G-1), (G-2) が同じ圧力になったらバルブ(V-2)を閉じ、ゲージ(G-1) の圧力の上昇を待つ。この操作は、炭酸カルシウムが完全に分解し二酸化炭素の発生が無くなるまで繰り返し捕集する。

(9) 炭酸カルシウムが分解し色が透明になったらリン酸による分解は終了するが、バルブ(V-2), (V-9)を開けて溶液中に溶け込んでいる二酸化炭素も全て捕集する。

(10) バルブ(V-1), (V-2), (V-9) を閉じた後、酸分解フラスコをベンゼン合成装置から取り外す。

(11) トラップー 2 (T-2), - 3 (T-3)に液体窒素を補充した後、ゲージ(G-1)の圧力変化を注意しながら液体窒素を取り外しバルブ(V-9) を開けて真空排気する。

(12) バルブ(V-5), (V-9) を閉じ、バルブ(V-11), (V-12), (V-13)を順次開けストレージタンクに二酸化炭素を貯める。

(13) トラップの二酸化炭素が全て気化したら、バルブ(V-12), (V-13)を閉じたのち、マイクロトラップを液体窒素で冷却し、トラップー 1 (T-1), - 2 (T-2)にある二酸化炭素を全て集める。

(14) バルブ(V-11)を閉じた後、バルブ(V-12), (V-13)を開き、マイクロトラップの液体窒素を取り外してストレージタンクに入れる。

② ベンゼンの合成

試薬、器具及び装置

(試薬)

金属リチウム

五酸化リン

アスカライト

ドライアイス

液体窒素

触媒 (三価クロムアルミナペレット)

(装置)

ベンゼン合成装置 (図II-2-4)

操作

- (1) 各トラップ及び反応チェンバ内の空気を排気し、完全に乾燥させる。
- (2) 排気バルブを閉じ、各部の漏れの無いことを各ゲージにより確認する。
- (3) 反応チェンバのリークバルブを開けてチェンバを取り外し、これに手早く金属リチウム（金属リチウムの使用量は、二酸化炭素10ℓに対し約18g）を入れてチェンバを装置に戻した後、バルブ(V-15), (V-17)を開けてチェンバ内の空気を真空排気するとともに装置に密着固定する。
- (4) 反応チェンバを冷却するための冷却水を循環させる。
- (5) 反応チェンバ加熱用の電気炉をセットし、真空排気しながら反応チェンバの温度を800℃まで上げ金属リチウムが底一面に均一に広がるようにする。なお、金属リチウムは450℃位から溶融し始める。
- (6) 次に、チェンバの温度を 620℃まで下げる。
- (7) バルブ(V-15), (V-17)を閉じ、バルブ(V-14)を「青」線の方に合わせる。
- (8) ゆっくりとバルブ(V-15)を開け、反応チェンバに二酸化炭素を入れ溶融金属リチウムと反応させて炭化リチウムを生成させる。
- (9) 二酸化炭素とリチウムが全て反応し、ゲージ(G-3), (G-4), (G-6)が-30" Hgになったらバルブ(V-14)を「赤」線の方に切替え、バルブ(V-17)を開けて真空排気する。また、反応チェンバの温度を800℃まで上げ、1時間この状態を保持する。
- (10) 電気炉を反応チェンバから外し、バルブ(V-15), (V-17)を閉じて、反応チェンバの温度を室温まで下げる。
- (11) アセチレン精製カラムに乾燥剤としての五酸化リンと二酸化炭素吸収剤であるアスカライトを半分ずつ詰めてセットする。
- (12) バルブ(V-4), (V-5)を閉じた後、バルブ(V-19)を開け精製カラムを軽く減圧する。次に、バルブ(V-5), (V-9)を開け、ライン内を真空排気する。
- (13) アセチレンを捕集するための各バルブの状態を確認する。
バルブ閉: (V-1), (V-2), (V-4), (V-7), (V-9), (V-10), (V-11), (V-12), (V-17), (V-22)
バルブ開: (V-3), (V-5), (V-6), (V-8), (V-13), (V-18), (V-19)
- (14) 反応チェンバの温度が十分下がったら、トラップー1 (T-1)をドライアイス・アルコールでトラップー2 (T-2), -3 (T-3)を液体窒素で冷却する。

- (15) バルブ(V-15)を開け、バルブ(V-14)を「赤」線の方に切り替える。
- (16) ゲージ(G-1) 又はゲージ(G-6) の指示を注意しながらバルブ(V-16)を極くゆっくり開け、炭化リチウムに純水を滴下しアセチレンを生成させる。
- (17) ゲージ(G-1) が -15 "Hgまで上昇したらバルブ(V-2)を開け、ゲージ(G-1)とゲージ(G-2)の指示が同程度になったらバルブ(V-2)を閉じ、アセチレンを捕集する。
- (18) ゲージ(G-1)が -15 "Hgまで上昇する間にバルブ(V-9)を開け、アセチレンと同時に生成する水素ガスを排気する。
- (19) 操作(17), (18)を繰り返してアセチレンを捕集し、炭化リチウムが純水と全て反応し終わったら、バルブ(V-16)を閉じた後、バルブ(V-2)及びバルブ(V-9)を開け、反応チェンバ内を真空引きして溶液中に溶けているアセチレンも捕集する。
- (20) バルブ(V-5)を閉じた後、ゲージ(G-5)の指示を注意しながらトラップの液体窒素を取り外し、バルブ(V-9)を開けて真空排気する。
- (21) バルブ(V-9)を閉じたのち、バルブ(V-11), (V-13)を開け、トラップに捕集したアセチレンをストレージタンクに貯める。
- (22) トラップに捕集されたアセチレンが全て気化したら、バルブ(V-13)を閉じた後、マイクロトラップを液体窒素で冷却し、トラップ及びライン内にあるアセチレンを全て集める。
- (23) バルブ(V-11)を閉じた後、バルブ(V-13)を開けマイクロトラップの液体窒素を取り外す。
- (24) バルブ(V-6), (V-8)を閉じたのち、バルブ(V-11), (V-7)を開け、ストレージタンクにあるアセチレンを触媒カラムに入れ、重合反応によりベンゼンを合成する。触媒は、 70ml 程度の量をカラムに入れ、予め真空排気を行いながらカラムごと 400°C で3時間以上乾燥させておく。
- (25) 重合反応が始まったら、カラムを水で冷やす。
- (26) ゲージ(G-4)が -20 "Hgまで下がったらカラムの冷却を止め、一晩放置して完全にアセチレンをベンゼンに重合させる。
- (27) 一晩が経過したら、バルブ(V-9)を開けてトラップー3(T-3)を真空引きする。

- (28) バルブ(V-9), (V-11)を閉じた後、トラップー3 (T-3)をドライアイス・アルコールで冷却する。
- (29) バルブ(V-7), (V-8)を開けた後、ゲージ(G-5)の指示値を確認しながらバルブ(V-9)を開けて、ゲージ(G-5)の指示が少しずつ変化する程度に排気し、触媒カラムの温度を100℃に加熱する。なお、この操作は2～3時間かけて行い、触媒中にあるベンゼンを追い出し捕集する。
- (30) 操作(29)が終了したら、バルブ(V-7), (V-8), (V-9)を閉じて触媒カラムから取り外す。
- (31) トラップー3からドライアイス・アルコールを取り外し、室温に戻して凍結しているベンゼンを溶かす。

2.3 測定

低バックグラウンド液体シンチレーション測定装置による ^{14}C の測定は ^{14}C 測定用チャンネルの計数により、第Ⅱ部 1.2 測定方法と基本的には同じである。

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

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

二酸化炭素吸収法と異なり、ベンゼン試料のクエンチングは時間とともにほとんど変化しないので、このようにして求められた計数効率は、測定条件に特段の変化がない限り、引き続き使用することができる。

2.3.1 試薬、器具及び測定装置

(試薬)

液体シンチレータ溶液 (フチル-PBDの5w/v%のトルエン溶液)

蛍光剤2-(4-ヒェフェニル)-5-tert-フチルフェニル-1,3,4-オキサゾ
ゾール (フチル-PBD) 5 g を特級試薬トルエン100ml に

溶解する。褐色瓶に入れ、冷暗所に保存する。

(器具)

天秤 (秤量最小読み取り 0.0001g)

ミニバイアル 市販の容量 7ml の低カリガラス製のものを用いる。

バイアルホルダー 市販の容量20ml の低カリガラス製バイアルの広口タイプのものを用いる。

(装置)

低バックグラウンド液体シンチレーション測定装置

2.3.2 測定試料の調製及び測定

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

- (1) 測定用のミニバイアル (容量7ml) を 2本 (試料、バックグラウンド用試料) 用意する。
- (2) バイアルの空重量を正確に秤量する。
- (3) ベンゼン合成操作で得られた、ベンゼン試料Aml をマイクロピペットを用いて正確に分取し、バイアルに入れたのちキャップをする。
- (4) ベンゼンを入れたバイアルを、正確に秤量する。
- (5) 操作(4)が終了後、バイアルにマイクロピペットを用いてシンチレータ 2ml を正確に加え、さらに¹⁴Cを含まないベンゼンBmlを加える。A+Bは 4ml となるようにする。確実にキャップ*15 してからよくかくはんする。 *16
- (6) バイアルをアルコールを湿らしたペーパーでよく拭いたのち、バイアルホルダーに入れ、測定器内に 1 晩放置してから500分～1000分間の測定を行う。
- (7) 測定終了後、第Ⅱ部 2.4 に示す計算方法により試料炭素中の¹⁴Cの比放射能を求める。

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

*16: 図II-2-6 参照

2.4 計算

2.4.1 ^{14}C 濃度の計算

試料中に含まれる ^{14}C の比放射能は、次式より求める。

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

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

ここで、

C : ^{14}C の比放射能 (Bq/g・炭素)

σ_c : C の標準偏差 (1σ)

S : 試料のカウント数

B : B.G. 測定用試料のカウント数

t_s : 試料の計数時間 (秒)

t_b : B.G. 測定用試料の計数時間 (秒)

W_c : 供試量 (g・炭素)

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

ここで、

W_s : ベンゼンとバイアルの重量 (g)

W_o : 空のバイアルの重量 (g)

E : 計数効率 (%)

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

ここで、

S_{NIST} : NIST シュウ酸のカウント数

t_{NIST} : NIST シュウ酸の計数時間 (秒)

W_{NIST} : NIST シュウ酸の供試量 (g炭素)

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

2.4.2 定量可能レベル

液体シンチレーション測定法・ベンゼン合成法による環境試料中 ^{14}C の比放射能の分析目標値は、以下の測定条件において、正味計数率に伴う計数誤差（ 1σ ）の3倍を検出する限界の計数率とした場合、約4mBq/g炭素である。

(1)測定容器	: 7 ml ガラスバイアル
(2)測定時間	: 500 分
(3)バックグラウンド計数率	: 1.3 cpm
(4)計数効率	: 62 %
(5)供試量	: 1.6 g 炭素

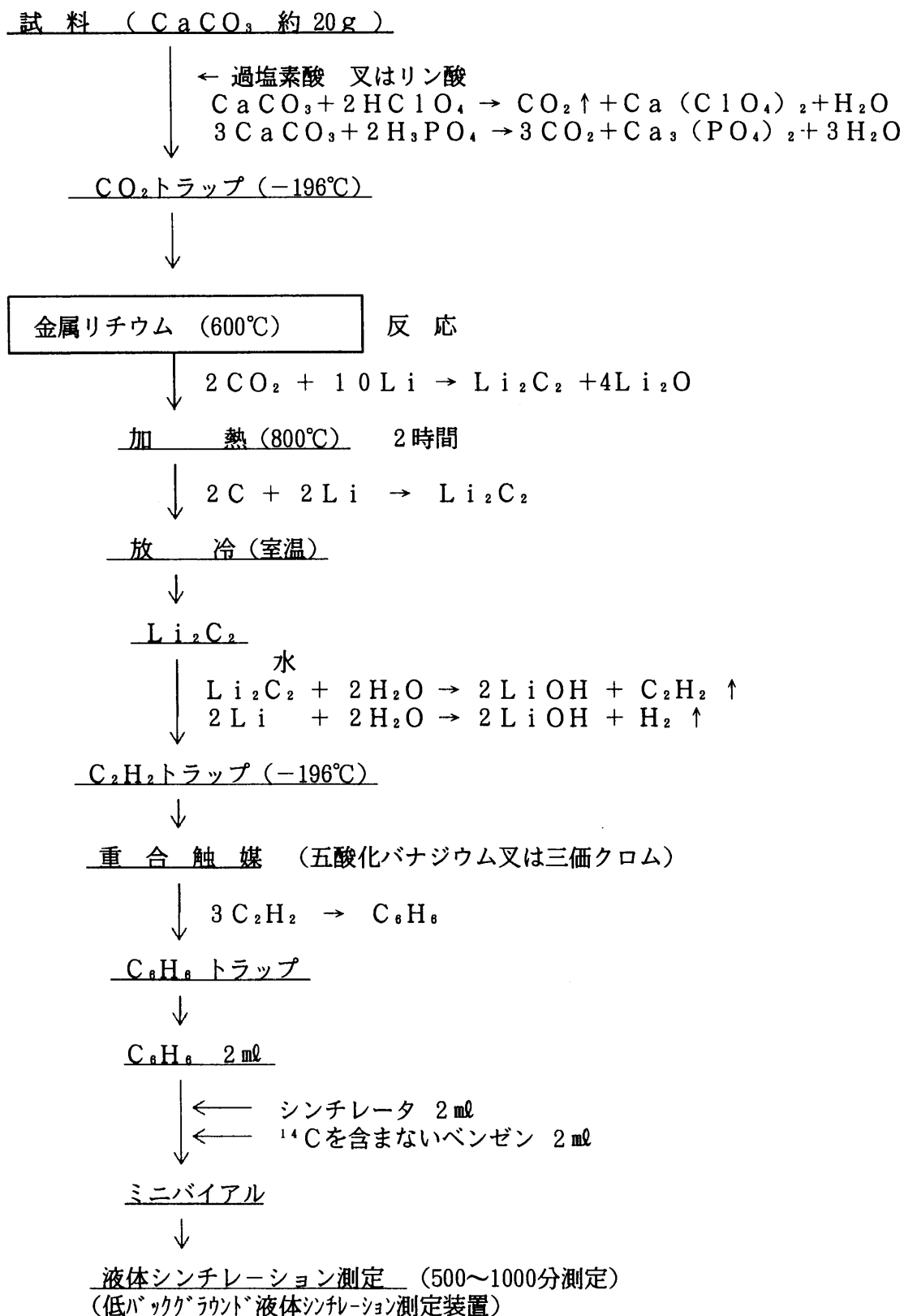


図 II-2-1 ベンゼン合成工程図

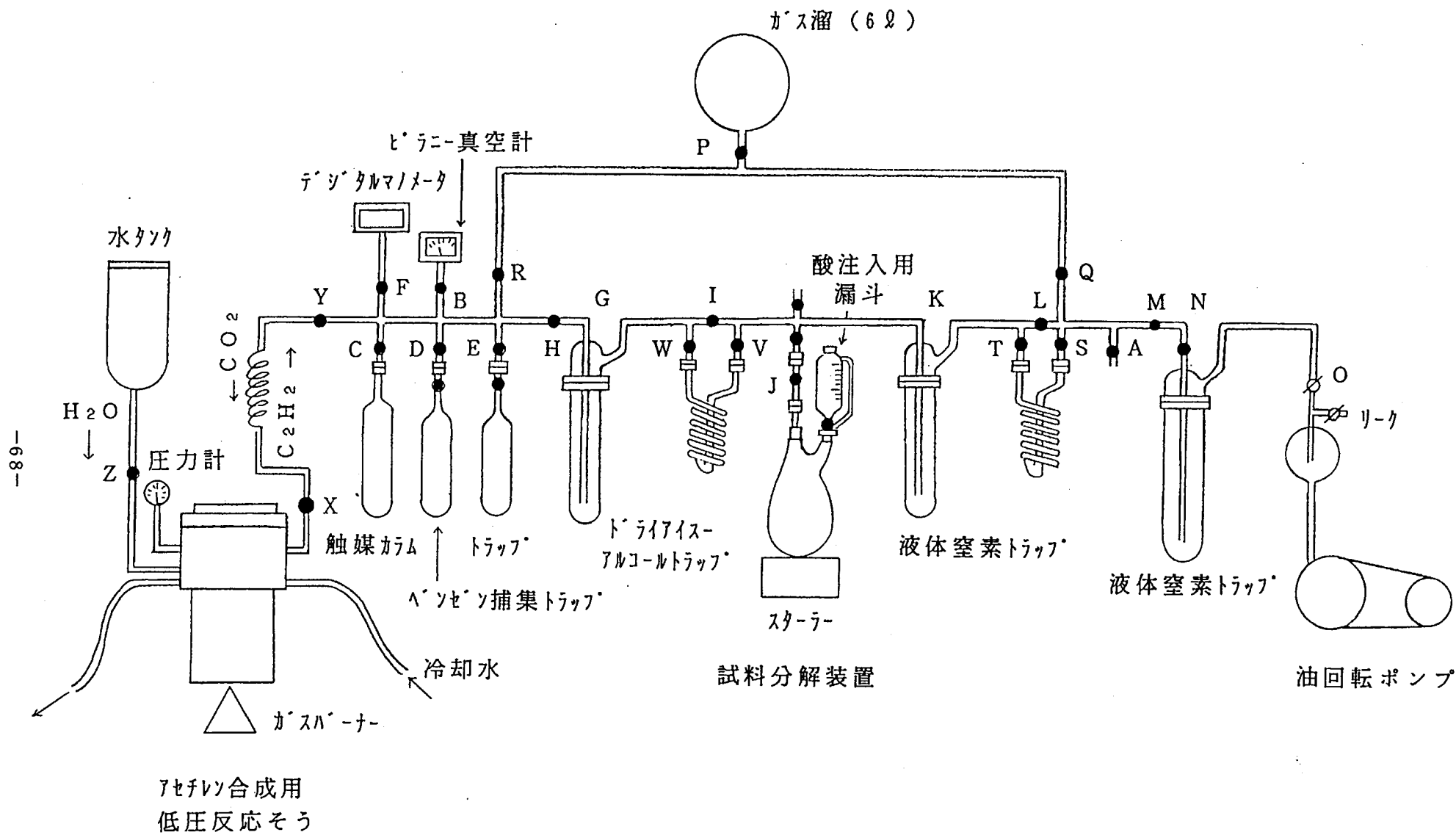


図 II-2-2 ベンゼン合成装置 (自作例)

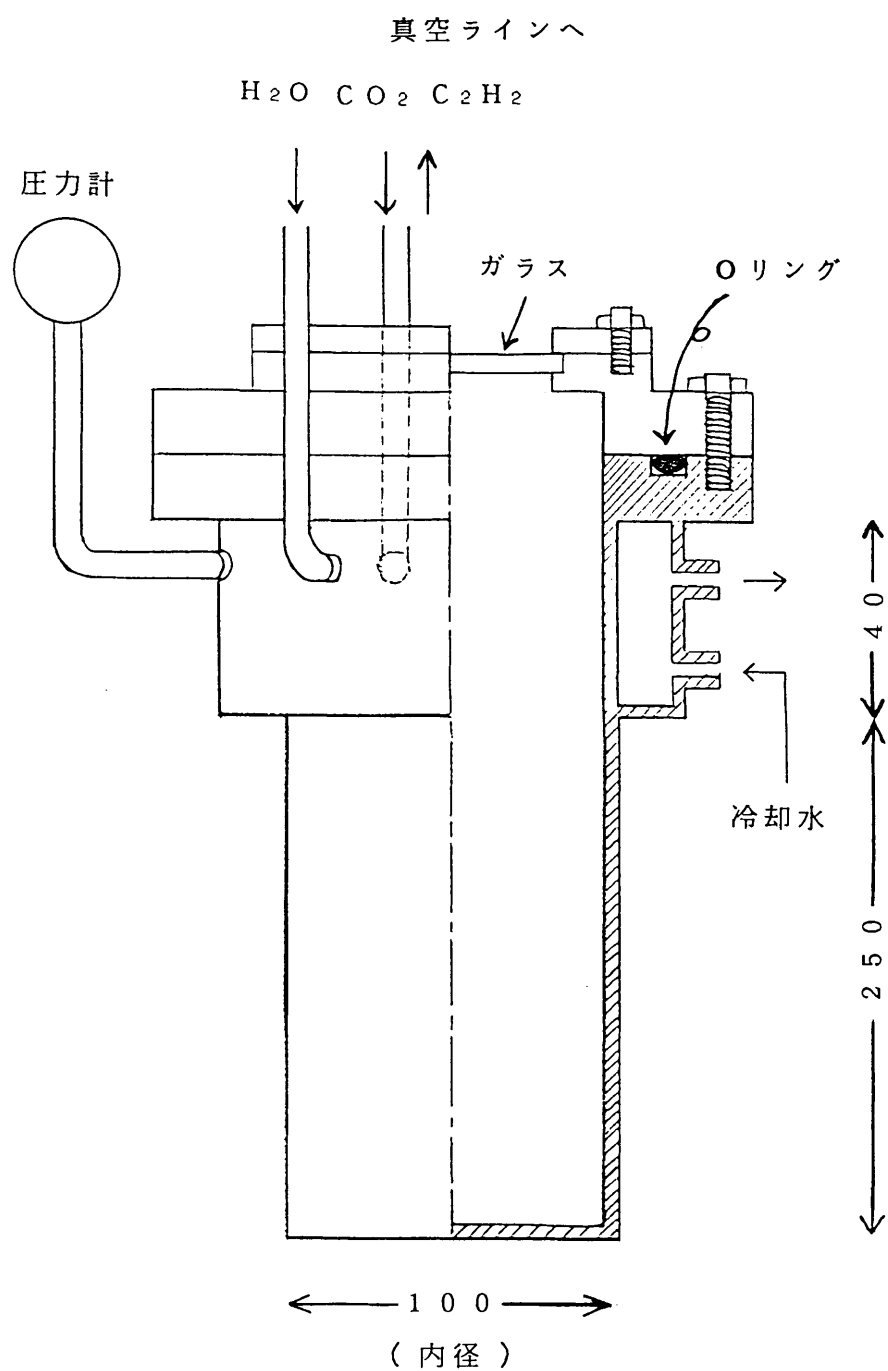


図 II-2-3 ステンレス製低圧反応槽 単位: mm

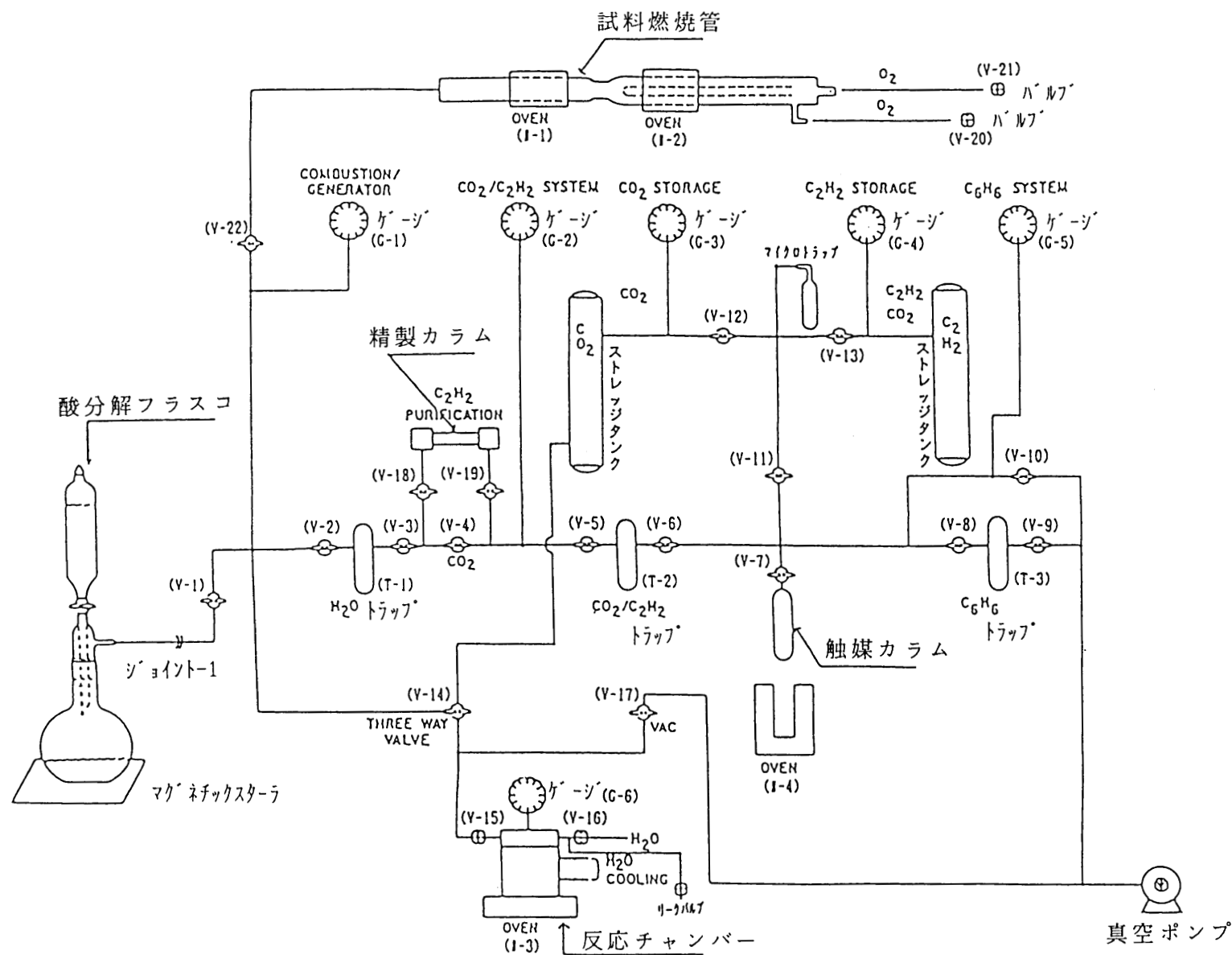


図 II-2-4 ベンゼン合成装置 (系統図)
(市販品)

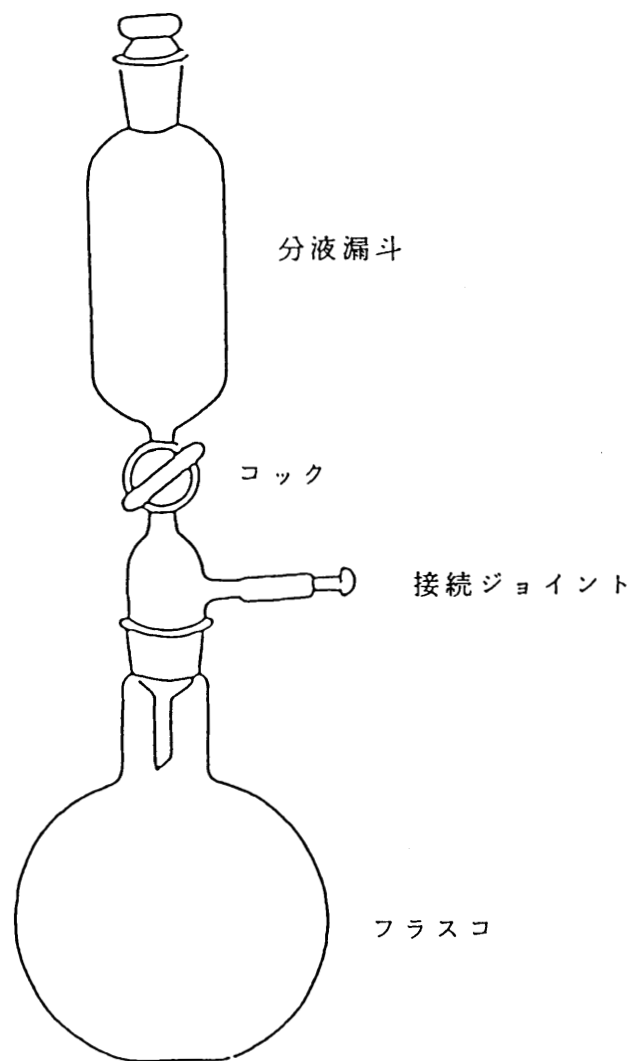
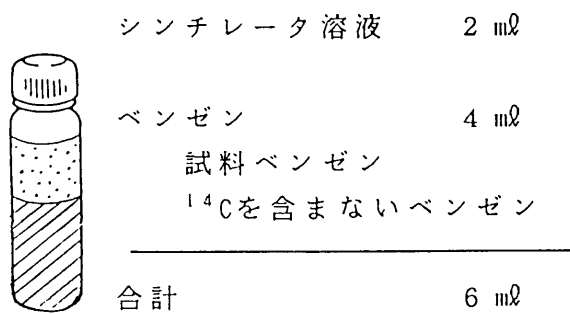


図 II-2-5 酸分解フラスコ



[低カリガラス]

図 II-2-6 ベンゼン合成法における測定試料の組成例

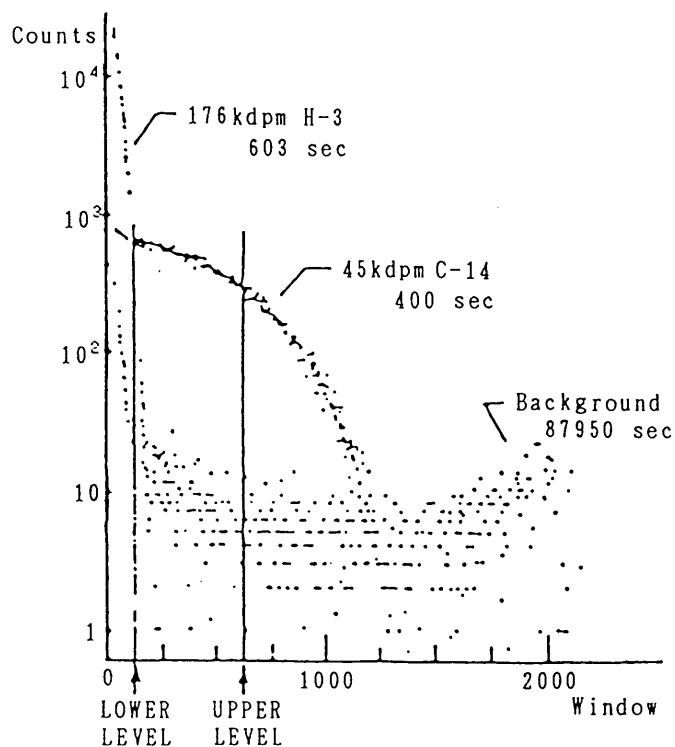


図 II-2-7 β 放射体のシンチレーションスペクトルとC-14測定条件

解 説

NISTシュウ酸の ^{14}C 濃度

本分析法マニュアルで標準試料として用いられるNISTシュウ酸は、現在 SRM 4990Cというロットナンバーで米国NISTから購入することができるが、この標準試料に添付されている成績書には、 ^{14}C 濃度（比放射能）に関する記載が無く、既に供給が停止されている古い標準試料SRM4990との放射能濃度の比（ 1.2933 ± 0.0004 ）が記載されている。

古い標準試料SRM4990の ^{14}C 濃度は、文献 * に公表されている値として、 $0.2373 \pm 0.0012 \text{ Bq/g炭素}$ （1950年における）であり、これから現在入手できるSRM4990Cの ^{14}C 濃度を計算すると次のようになる。

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

ここで、 A : 標準試料SRM4990Cの ^{14}C 濃度（Bq/g炭素、1992年現在）

A_0 : 標準試料SRM4990の ^{14}C 濃度（ 0.2373 Bq/g炭素 、1950年）

R : 標準試料SRM4990に対するSRM4990Cの ^{14}C 濃度の比
 1.2933

F : 半減期補正係数（ ^{14}C の半減期を5730年として、1950年から1992年まで42年経過した場合）
 $(1/2)^{((1992-1950)/5730)}$
 $= 0.9949$

この式から

$$\begin{aligned} A &= 0.2373 \times 1.2933 \times 0.9949 \\ &= 0.3053 \quad (\text{Bq/g炭素}) \\ &= 18.32 \quad (\text{dpm/g炭素}) \end{aligned}$$

となる。

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

付 録

クロスチェックについて

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

1. 試料の調製

(1) 米

市販の標準価格米 2 kg をよく混合して分析試料とした。

(2) 砂糖

市販のグラニュー糖 2 kg をよく混合して分析試料とした。

(3) 粉乳

市販の乳児用ドライミルク 1 kg をよく混合して分析試料とした。

(4) すり身

すり身（かまぼこの原料）2 kg 生をミキサーで粉砕した後、凍結乾燥し、得られた乾燥物を粉砕混合し、酸素気流中で燃焼した。発生した二酸化炭素をアンモニア水中に捕集し、塩化カルシウムを加え炭酸カルシウム沈殿とし、乾燥して分析試料とした。

2. 均一性試験結果

(1) 方法

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

(2) 結果

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

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

2. クロスチェック実施分析法

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

3. 結果

クロスチェックの結果を表－1 に示す。

表－1 クロスチェック結果（単位：Bq/g炭素）

試料	米	砂糖	粉乳	すり身
平 均 値	0.258	0.262	0.251	0.238
標準偏差 σ_{n-1}	0.0053	0.0046	0.014	0.0051
変動係数（％）	2.1	1.8	5.8	2.2

（注） データ数は6個である。

参 考 文 献

A. ^{14}C 測定法

A-1 二酸化炭素吸収法による液体シンチレーション測定法

- (1) F.H.Woeller, Liquid Scintillation Counting of $^{14}\text{CO}_2$ with Phenethylamine, Anal. Biochem., **2**, 508(1961)
- (2) 檜田義彦、液体シンチレーション計測による生物試料の測定(7)－燃焼法－、蛋白質核酸酵素、**17**, (12), 955-962(1972)
- (3) D.L.Horrocks, APPLICATIONS OF LIQUID SCINTILLATION COUNTING, ACADEMIC PRESS INC. (1974)
- (4) 樋口昌孝、太田正市、百足彰子、簡易酸素フラスコ燃焼装置による ^3H 、 ^{14}C の測定、Radioisotopes, **23**, 9, 523-525(1974)

A-2 ベンゼン合成法による液体シンチレーション測定法

- (1) 池田朔次、ベンゼン－液体シンチレーション法による微弱 ^{14}C の測定、Isotope news, **1**, 6-7(1976)
- (2) 富樫茂子、松本英二、ベンゼン－液体シンチレーションによる ^{14}C 年代測定法、地質調査所月報、**34**(10), 513-527(1983)
- (3) K.Omoto, Radiocarbon Dating Using a Low-background Liquid Scintillation Counting System, Institute of Geography of Science Tohoku University, **33**, (1), 23-43(1983)
- (4) S.K.Gupta and H.A.Polach, RADIOCARBON DATING PRACTICES AT ANU HANDBOOK, Radiocarbon Laboratory, Reserch School of Pacific Studies, ANU, CANBERRA(1985)
- (5) 富樫茂子、松本英二、液体シンチレーション法による4－5万年の ^{14}C 年代測定、地質調査所月報、**39**, (8), 525-535(1988)
- (6) 小元久仁夫、放射性炭素年代測定範囲の拡大、日本大学文理学部自然科学研究所研究紀要、**26**, 1-13(1991)

B. 環境試料中の ^{14}C について

- (1) CARBON-14 IN THE ENVIRONMENT, NCRP REPORT No. 81, (1985)

B-1 大気中の ^{14}C 分析法

- (1) S. Gold, Analysis of Carbon-14 and Tritium in Reactor Stack Gas, EPA-600/4-75-011, 23p. (1975)
- (2) 斉藤智雄、西山由美子、服部和郎、森川尚威、空気中の ^3H 、 ^{14}C の放射能測定、Radioisotopes, **25**(9), 556-558(1976)
- (3) 岩倉哲男、気体放射性核種の採集法と前処理操作 (^3H 、 ^{14}C 、 ^{85}Kr) NIRS-M **46**, 11-21(1982)
- (4) N. Momoshima and Y. Takashima, Analytical Procedure for ^{14}C Activity Measurement in the Atmosphere, Memoirs of the Faculty of Science, Kyusyu University Ser. C, **15**(2), 219-224(1986)
- (5) 加治俊夫、宇都宮賢治、杉原真司、百島則幸、大崎 進、高島良正、放射性有機廃液焼却装置周辺環境における ^3H 、 ^{14}C 濃度の測定、Radioisotopes, **36**, (11), 597-600 (1987)

B-2 水試料中の ^{14}C 分析法

- (1) P. M. Williams, E. R. M. Druffel, Radiocarbon in dissolved organic matter in the central North Pacific Ocean, Nature **330**, (19), 246-248(1987)
- (2) E. M. Murphy, S. N. Davis, A. Long, D. Donahue and A. J. Timothy Jull, ^{14}C in fractions of dissolved organic carbon in ground water, Nature **337**, 153-155, (1989)

B-3 生物試料中の ^{14}C 分析法

- (1) S. Baba, Y. Baba and T. Konishi, A New Combustion System for Rapid Preparation of Biological Samples for Liquid Scintillation Counting, Anal. Biochem. **66**, 243-252(1975)
- (2) H. Muller and E. Fischer, New Method for the Determination of the Natural Carbon-14 Content in Biological Material, Fresenius Z. Anal. Chem., **302**, 199-202 (1980)

C. 原子燃料サイクル施設から放出される¹⁴Cの影響

- (1) J. M. Gruhke, J. Neiheisel, and L. Battist, Estimates of the Quantities, Form and Transport of Carbon-14 in Low-Level Radioactive Waste, EPA 520/1-88-019, 1-23(1986)
- (2) J. E. Martin, Carbon-14 in Low-Level Radioactive Waste from Two Nuclear Plants, Health Phys., **50**, (1), 55-64(1986)
- (3) M. McCartney, M. S. Baxter and E. M. Scott, Carbon-14 Discharges from the Nuclear Fuel Cycle:1. Global Effects, J. Environ. Radioact. **8**, 143-155(1988)
- (4) M. McCartney, M. S. Baxter and E. M. Scott, Carbon-14 Discharges from the Nuclear Fuel Cycle:2. Local Effects, J. Environ. Radioact., **8**, 157-171(1988)
- (5) 小川弘道、大貫敏彦、島 茂樹、和達嘉樹、セメント固化体からのC-14の浸出, 日本原子力学会誌、**30**, (8), 684-686(1988)

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

放 射 性 炭 素 分 析 法

平成 5 年 11 月 20 日 第 1 刷 発行
平成 9 年 7 月 1 日 第 2 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