

放射能コバルト分析法

平成 2 年改訂

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
	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、上記委員のほか次の方々の協力を得た。

河	村	正	一	社団法人 日本保安用品協会
小	柳		卓	放射線医学総合研究所
鈴	木	穎	介	東海区水産研究所
高	山	裕	美	福井県衛生研究所
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
中	山	一	成	財団法人 日本分析センター
坂	東	昭	次	日本原子力研究所
樋	口	英	雄	財団法人 日本分析センター
望	月		勉	元 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
森	本	隆	夫	財団法人 日本分析センター
大	和	愛	司	動力炉・核燃料開発事業団

（敬称略・五十音順）

目 次

第1章 序 論	1
第2章 海 水	3
2.1 試薬および装置	3
2.2 分析操作	4
2.3 放射能測定	6
2.4 計 算	7
第3章 海産生物	9
3.1 試薬および装置	9
3.2 分析操作	11
3.3 放射能測定	14
3.4 計 算	14
第4章 海底土	16
4.1 試薬および装置	16
4.2 分析操作	17
4.3 放射能測定	20
4.4 計 算	21
解説	
1 添加する担体と回収率について	23
2 酸化剤の種類について	25
3 沈殿生成時のpHについて	26
4 海底土の処理について	29
5 イオン交換分離について	31
6 電着について	35
7 計数効率について	37
付録	
1 試薬の調製	38
2 クロスチェックの結果	40
3 環境におけるコバルト-60のバックグラウンドレベル	44
4 参考文献	45

第1章 序 論

環境放射能の調査研究は、核爆発実験による放射性降下物を主体として実施されてきたが、原子力発電所などの原子力平和利用施設の本格的な稼動に伴い、これらの施設から排出される放射性核種の環境中における挙動を調査し、放射能レベルを把握する必要も生じてきた。

本マニュアルは、これらの情勢に関連して環境中に放出される放射性核種のうち、代表的な誘導放射性核種であるコバルト-60を中心とした放射性コバルトの分析・測定法について定めたものであり、コバルトの分離精製には多くの化学的操作を必要としないイオン交換法と低バックグラウンドGM計数装置による測定法について記述してある。なお、本マニュアルでは、海水、海産生物および海底土を対象試料としているが、これらの分析操作は、対応する陸上の環境試料にもそのまま適用できるものである。

従来の「放射性コバルト分析法」は、1974（昭和49）年に作成されたものであるが、その後の分析手法および測定機器の進歩開発に伴い、従来の操作手順を見直し、その結果をとりいれ改訂を行った。

なお、放射能測定法シリーズ7「ゲルマニウム半導体検出器を用いた機器分析法」で行った分析結果について、明確な判断がつかない場合には、本マニュアルの分析法は有効である。

改訂分析法の内容は次のとおりである。

1. 従来の分析法中の「試料採取法」および「分析試料調製法」の項は、放射能測定法シリーズ16「環境試料採取法」（試料調製法を含む）と記述が重複するので、本マニュアルでは省略した。したがって分析操作の記述は、海水については試料溶液の調製から、海産生物については灰化後から、海底土については乾燥細土処理後から行っている。
2. 従来の分析法中の用語のうちで、「海底堆積物」は「海底土」に改めた。
3. 海水中には有機形のコバルトの存在も考えられるので、本マニュアルにおいては、海水中の有機物は酸化剤を加え加熱して酸化分解するとともに、コバルトの共沈捕集についてはpHを6.5とし、ルテニウムの除去も同時に行える方法をとって分析の簡便化をはかった。
4. 海底土中の有機物の分解方法については、従来の湿式法（次亜塩素酸ナトリウム使用）から乾式法（電気炉による加熱処理）に代え、あとの分析操作を行いやすくした。

5. 本マニュアルでは、表に示す供試量を選ぶことにより、定量下限値を従来法に比べ約 1/10（機器分析の約 1/5）としてある。なお、分析にあたっては目的に応じ適切な供試量を選ぶ必要がある。

	試 料 名	分 析 供 試 量	定 量 下 限 値
改訂法	海 水	1 0 ℓ	0.004 Bq/ℓ
	海 産 生 物	1 kg生	0.04 Bq/kg生
	海 底 土	1 0 0 g乾土	0.4 Bq/kg乾土
従来法	海 水	1 ℓ	0.08 Bq/ℓ
	海 産 生 物	100～ 200 g生	0.8 Bq/kg生
	海 底 土	1 0 g乾土	8 Bq/kg乾土

6. 本マニュアルによる分析可能な放射能レベルは、使用する機器により異なるが、低バックグラウンドGM計数装置を用いた場合、計数効率35%、バックグラウンド1cpm、測定時間60分と仮定し、有意な放射能検出レベルを統計誤差（標準偏差）の3倍とすれば、その値は約 0.04Bqである。
7. 放射性コバルトには、コバルト-60のほかにコバルト-58などの放射性核種が存在するが、本マニュアルでは、これらの核種の全放射能を長半減期のコバルト-60として表示することとした。
8. 分析法の内容が十分理解できるよう、新たに解説および参考文献を巻末に設けた。
9. 本マニュアルの作成に当たって、実施した各分析法のクロスチェック結果と環境におけるコバルト-60のバックグラウンドレベルを付録として記載した。

第2章 海 水

海水にコバルト担体と酸化剤を加えて加熱したのち、^{注1)}コバルト-60を水酸化物沈殿等とともに共沈分離する。次いで陰イオン交換樹脂でコバルトを単離し、電着後 β 線計測をして定量する。この方法により海水10ℓが処理でき、低バックグラウンドGM計数装置を使用した場合、0.004Bq/ℓのコバルト-60が分析できる。分析操作に要する時間は電着終了まで約30時間である。

2.1 試薬および装置

コバルト担体溶液：塩化コバルト溶液〔10mg Co²⁺/ml HCl (1+119)〕

塩 酸：1+119, 1+2, 1+1, 2+1

水酸化ナトリウム溶液：10w/v%

ペルオキソ二硫酸カリウム K₂S₂O₈

過ヨウ素酸ナトリウム溶液 (NaIO₄)：4.6w/v%

電 解 液：塩化アンモニウム 1.0 g, 亜硫酸水素ナトリウム 0.1 g, アンモニア水12mlと水 8 mlの割合の溶液

イオン交換樹脂カラム：

^{注2)}コンディショニング陰イオン交換樹脂をイオン交換カラム（内径1 cm, 高さ20cm, 下方コック付ガラスフィルター封じ込みガラス管）に樹脂柱の高さが14cmになるようにつめる。塩酸（2+1）50mlを毎分1 mlの流速でカラムに通し飽和させる。

注1) 解説2「酸化剤の種類について」参照（P25）

注2) Amberlite CG-400のような強塩基性陰イオン交換樹脂（100～200メッシュ）などを用いる。コンディショニングについては解説5「イオン交換分離について」参照（P31）

電解装置^{注3)} : 底部に電着板を装着できるガラス製円筒形の電解セルと、電圧 0～30 V、電流 0～5 A の範囲で通電できる定電圧電源を用いる。

2.2 分析操作

- (1) 海水10ℓを10ℓビーカーにとり、コバルト担体溶液 1 ml (10mg Co²⁺) を加える。^{注4)}
- (2) ガラス棒でよくかき混ぜながら、ペルオキソ二硫酸カリウム 1 g と過ヨウ素酸ナトリウム溶液(4.6w/v%) 50mlを加える。^{注5)}
- (3) 70℃以上で2時間加熱したのち、水酸化ナトリウム溶液(10w/v%)を加えてpH 約6.5(BTB試験紙など)とし、^{注6)} さらに30分間加熱して沈殿を熟成する。^{注7)}
- (4) 沈殿が沈降するまで放置したのち^{注8)} 傾斜法で上澄み液を捨て、沈殿は遠心分離する。
- (5) 沈殿は温塩酸(1+1) 10～20mlで溶解し、不溶解物があれば濾過する。

注3) 電解装置には種々の型のものが市販されている。電解セルは白金線(うず巻状)の陽極と銅板の陰極からなっている。銅板の大きさは放射能測定試料皿に入るもの(例えば直径24mm、厚さ 0.5mm程度)とする。電解セルの一例を解説6「電着について」に示す。(P35)

注4) 全操作を通してのコバルトの回収率は95%以上なので、特別の場合を除いては回収率を補正する必要はない。

解説1「添加する担体と回収率について」参照(P23)

注5) 解説2「酸化剤の種類について」参照(P25)

注6) 解説3「沈殿生成時のpHについて」参照(P26)

注7) 一夜放置すれば十分である。

注8) ろ紙で濾過し、次に塩酸(1+1)で溶解する時に塩素ガスが発生して濾紙が破れるおそれがあるので遠心分離する。

- (6) 砂皿またはホットプレート上で蒸発乾固する。^{注9)}
- (7) 塩酸(2+1) 20mlを加えて溶解する。
- (8) あらかじめ準備した陰イオン交換樹脂カラムに毎分1 mlの流速で流し、さらに塩酸(2+1) 50mlを流す。^{注10)} 流出液は捨てる。
- (9) 塩酸(1+2)を流してコバルトを溶離し、溶出液は200mlビーカーに受ける。コバルトの吸着帯(緑色)が流出しきったのち、さらに20mlを流す。
- (10) 溶出液は砂皿またはホットプレート上で蒸発乾固する。
- (11) 乾固物は電解液15mlで溶解して電解セルに移す。さらに電解液 2.5mlずつでビーカーを2回洗浄して電解セルに移す。
- (12) 電着板^{注11)}を陰極、白金線を陽極として0.1~0.2Aの電流(22~44mA/cm²)を^{注12)}4~5時間通じる。
- (13) 電解が終わったら電流を切り、すみやかに電解液をすて、水で電解セル内を洗浄する。
- (14) 電着板を電解セルからはずし、水、エチルアルコール、アセトンの順に洗浄したのち、^{注13)}赤外線ランプで乾燥する。

注9) 沈殿を塩酸(1+1)に溶解した時に過ヨウ素酸イオンが多く存在すると黄~橙色溶液となり、蒸発乾固すると緑色の塩となることがある。このような時は次の陰イオン交換分離の時に妨害となるので青色の塩が得られるまで塩酸溶解、蒸発乾固を繰り返す。

解説3「沈澱生成時のpHについて」参照(P26)

注10) 解説5「イオン交換分離について」参照(P31)

注11) 電着板には銅板を用いる。銅板の表面が汚れていれば硝酸(1+3)に浸して表面をきれいにし、水、エチルアルコール、アセトンの順に洗浄し乾燥する。

注12) 装置により電解条件が多少異なるので、あらかじめコバルト担体溶液を用いて定量的に回収できる条件を求めておく。電解の終了は溶液が無色になるのでたやすく判定できる。

解説6「電着について」参照(P35)

注13) コバルトの電着量を求める場合には、あらかじめ洗浄、乾燥した銅板の重量を秤っておき、電着後の重量との差がコバルトの電着量となる。

2.3 放射能測定

2.2で得た電着板を放射能測定試料皿に入れ、低バックグラウンドGM計数装置^{注14)}を使用してコバルト-60の β 線を以下の順に従って測定する。

- (1) 使用機器の型式、名称、試料名などを記録する。
- (2) 適当なチェック用線源を用いて計数装置の動作が正常なことを確認し、計数効率線源(2.4.3参照)を用いて計数効率を求める。
- (3) バックグラウンドを30～60分間測定する。
- (4) 試料を30～60分間測定する。
- (5) 一連の測定の最後に再びバックグラウンドを測定し、最初の値との平均値をバックグラウンド計数値として採用する。
- (6) 試料の全計数率からバックグラウンド計数率を差し引き、正味の計数率(cpm)および標準偏差を求める。

注14) バックグラウンド1 c p m程度のものが市販されている。コバルト-60の β 線はエネルギーが318keVと弱いので、計数装置は窓なしあるいは窓厚の薄いものが望ましい。

2.4 計 算

2.4.1 海水中のコバルト-60の濃度 (Bq/ℓ)

2.3で得た放射能の測定結果から次式に従ってコバルト-60の濃度を計算する。

$$a = \frac{\left[\left(\frac{N_s}{T_s} - \frac{N_b}{T_b} \right) \pm \left(\frac{N_s}{T_s^2} + \frac{N_b}{T_b^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \times 100}{60 \times E} \times \frac{1}{W}$$

a : 海水中のコバルト-60濃度 (Bq/ℓ)

N_s : 試料の全計数値

T_s : 試料の測定時間 (分)

N_b : バックグラウンドの計数値

T_b : バックグラウンドの測定時間 (分)

E : コバルト-60の計数効率 (%)

W : 分析供試量 (ℓ)

2.4.2 減衰補正

コバルト-60の半減期は5.27年で比較的長いですが、試料採取から測定まで長時間経過している時には減衰の補正が必要である。

$$A = a \times e^{\frac{0.693 t}{1925}}$$

A : 試料採取日に補正したコバルト-60濃度 (Bq/ℓ)

t : 試料採取から測定までの間 (日)

{ 140日で約5%減衰
290日で約10%減衰 }

2.4.3 計数効率 (E)

コバルト-60の標準溶液^{注15)}の一定量(10Bq程度)を 100ml ビーカにとり、コバルト担体溶液(10mg Co^{2+} /ml)^{注16)} 1 ml を加えて水浴上で蒸発乾固する。試料と同様に電着・測定を行い、標準線源の計数率(cpm)を求め、計数効率(E%)を計算する。この実験は数個について行い、平均値を使用する。

注15) 工業技術院電子技術総合研究所で検定された標準溶液が日本アイソトープ協会

(〒113 東京都文京区本駒込2-28-45)を通じて頒布されている。

注16) 解説7「計数効率について」参照(P37)

第3章 海産生物

灰化試料からコバルト-60を酸抽出し、次いで陰イオン交換樹脂およびアセトンを用いる陽イオン交換樹脂でコバルトを単離し、電着したのち β 線計測をして定量する。

この方法により灰分2%の試料で灰20gを使用して低バックグラウンドGM計数装置を使用した場合、0.04Bq/kg生のコバルト-60が分析できる。分析操作に要する時間は電着終了まで約35時間である。

3.1 試薬および装置

コバルト担体溶液：塩化コバルト溶液〔10mg Co^{2+} / ml HCl (1+119)〕

塩酸：1+119, 1+3, 1+2, 1+1, 2+1
注1)

塩酸-アセトン混液

A：塩酸(1+3) 20mlとアセトン80mlの割合の混合液

B：塩酸(1+1) 10mlとアセトン90mlの割合の混合液

電解液：塩化アンモニウム 1.0g, 亜硫酸水素ナトリウム 0.1g, アンモニア水 12mlと水 8mlの割合の混合液

イオン交換樹脂カラム

注2)
カラムA：コンディショニングした陰イオン交換樹脂をイオン交換カラム(内径3cm, 高さ30cm, 下方コック付ガラスフィルター封じ込みガラス管)に樹脂柱の高さが20cmになるようにつめる。塩酸(2+1) 200mlを毎分2mlの流速でカラムに通し飽和させる。

注1) アセトンは揮発性であるので、使用の都度調製することが望ましい。混合液は密栓できる褐色ビンに入れて蒸発による濃度変化、紫外線による組成変化を少なくする。アセトンの濃度が低下するとコバルトの吸着帯が広がったり、あるいは溶離の際にコバルトが樹脂に残留する原因となる。

注2) Amberlite CG-400のような強塩基性陰イオン交換樹脂(100~200メッシュ)などを用いる。コンディショニングについては解説5「イオン交換分離について」参照(P31)

注3)
カラムB：コンディショニングした陽イオン交換樹脂^{注3)}をイオン交換カラム（内径1cm、高さ20cm、下方コック付ガラスフィルター封じ込みガラス管）に、樹脂柱の高さが15cmになるようにつめる。塩酸－アセトン混液A 20mlを通して生じた気泡はガラス棒でかき混ぜて除き、さらに10mlを通す。

注4)
電解装置：底部に電着板を装着できるガラス製円筒形の電解セルと電圧0～3V、電流0～5Aの範囲で通電できる定電圧電源を用いる。

注3) Dowex 50W-X 8のような強酸性陽イオン交換樹脂(100～200メッシュ)などを用いる。コンディショニングについては解説5「イオン交換分離について」参照(P31)

注4) 電解装置には種々の型のものが市販されている。電解セルは白金線(うず巻状)の陽極と銅板の陰極からなっている。銅板の大きさは放射能測定試料皿に入るもの(例えば直径24mm、厚さ0.5mm程度)とする。電解セルの一例を解説6「電着について」に示す。参照(P35)

3.2 分析操作

- (1) 灰化した試料^{注5)}を300mlビーカーに正確にはかりとり、コバルト担体溶液1ml^{注6)}(10mg Co²⁺)と塩酸(2+1)100mlを加えて時計皿で覆い、砂皿またはホットプレート^{注7)}上で時々攪拌しながら1時間加熱する。
- (2) 冷却したのち、ガラス繊維濾紙(GA-100)を敷いたブフナー漏斗^{注8)}を用いて吸引濾過し、残留物は少量の塩酸(2+1)で洗浄する。
- (3) 残留物^{注9)}は濾紙とともに元のビーカーにもどし、再度塩酸(2+1)50~100mlを加えて砂皿またはホットプレート上で1時間加熱する。冷却したのち、ガラス繊維濾紙(GA-100)を敷いたブフナー漏斗を用いて吸引濾過し、少量の塩酸(2+1)^{注10)}で洗浄する。濾液・洗浄液は(2)の溶液に合わせ、さらに塩酸60mlを加える。
- (4) 溶液はあらかじめ準備した陰イオン交換樹脂カラムAに毎分2mlの流速で流してコバルトを樹脂に吸着させる。流出液はすてる。
- (5) 塩酸(2+1)150ml、次いで塩酸(1+1)60mlを流して洗浄する。^{注11)}

注5) 生重量1kgに相当する灰を分析に供する。

注6) 全操作を通してのコバルトの回収率は95%以上なので、特別の場合を除いては回収率を補正する必要はない。

解説1「添加する担体と回収率について」参照(P23)

注7) 塩酸の臭気が著しいので換気には十分に注意する。

注8) または同等品(以下同じ)

注9) 残留物に炭素分を多く含む黒色の場合は(コバルトは炭素に吸着されやすい)、濾紙ごと磁製ざらに入れて硝酸2~3滴を加え、電気炉(450~500℃)で灰化する。残渣が少ない時には再抽出を省略してよい。

注10) 抽出に用いた塩酸(2+1)はコバルトを陰イオン交換樹脂に安定に吸着させるための最低濃度であり、抽出の際に消費された塩酸を補充して溶液の塩酸濃度を8~10Mにするためである。この際に塩が析出したならば、これはほとんどナトリウム(NaClなど)、カリウム(KClなど)、カルシウム(CaHPO₄など)と考えられるので、しばらく放置して塩を完全に析出させてから濾過して除去する。

注11) コバルトの吸着帯(緑色)を目安とする。もし緑色の吸着帯が樹脂柱の上部から2/3より下方に下ったら、洗浄はその時点で打ち切る。

解説5「イオン交換分離について」参照(P31)

- (6) 塩酸（1 + 2）を流してコバルトを溶離する。はじめの流出液50mlはすてる。溶出液は 300mlビーカーに受ける。緑色の吸着帯が溶出しきったのち、さらに20mlを流す。^{注12)}
- (7) 溶出液を砂皿またはホットプレート上で蒸発乾固する。^{注13)}
- (8) 乾固物は少量（10～20ml）の塩酸－アセトン混液Aで溶かし、あらかじめ準備した陽イオン交換樹脂カラムBに毎分1 mlの流速で流してコバルトを吸着させる。ビーカーを混液Aで10mlずつ2回洗い、この溶液もカラムBに流す。^{注14)}
- (9) さらに混液A70mlを流して流出液はすてる。^{注15)}
- (10) 塩酸－アセトン混液Bを流し、コバルトを溶離する。溶出液は 200mlビーカーに受ける。^{注16)}
- (11) 溶出液は水浴またはホットプレート上で蒸発乾固する。
- (12) 乾固物は電解液15mlで溶解して電解セルに移す。さらに電解液25mlずつでビーカーを2回洗浄して電解セルに移す。

注12) コバルトの溶離には塩酸（1 + 2）200～ 300mlを必要とする。

注13) 高い温度で行うと乾固少し手前で析出物が飛びはねるおそれがあるので、濃縮してきたらなるべく低温で乾固する。

注14) 銅が多く含まれる試料では流出液に銅の青色が見られるが、コバルトは樹脂に吸着しているので問題はない。コバルトは赤色の吸着帯となっている。

注15) コバルトの溶離には塩酸－アセトン混液B 50～100 mlを必要とする。場合によってはコバルトの溶離が遅いことがある。これはアセトンの濃度の低下、脱離交換速度が遅いことなどが考えられる。この時には下部コックを一旦閉めて（10分程度）その後流出を再開するなどしてコバルトが完全に溶出するまで混液Bを流す。

注16) アセトンを多量に蒸発させるので引火しないようになるべく低温で蒸発させるとともに、換気には十分に注意する。

注17) 電着板には銅板を用いる。銅板の表面が汚れていれば硝酸（1 + 3）に浸して表面をきれいにし、水、エチルアルコール、アセトンの順に洗浄し乾燥する。

- (13) 電着板^{注17)}を陰極、白金線を陽極として 0.1～0.2Aの電流(22～44mA/cm²)を^{注18)}4～5時間通じる。
- (14) 電解が終わったら電流を切り、すみやかに電解液をすて、水で電解セル内を洗浄する。
- (15) 電着板を電解セルからはずし、水、エチルアルコール、アセトンの順に洗浄したの^{注19)}ち、赤外線ランプで乾燥する。

注18) 装置により電解条件が多少異なるので、あらかじめコバルト担体溶液を用いて定量的に回収できる条件を求めておく。電解の終了は溶液が無色になるのでたやすく判定できる。

解説6「電着について」参照(P35)

注19) コバルトの電着量を求める場合には、あらかじめ洗浄・乾燥した銅板の重量を秤っておき、電着後の重量との差がコバルトの電着量となる。

3.3 放射能測定

3.2で得た電着板を放射能測定試料皿に入れ、低バックグラウンドGM計数装置^{注20)}を使用してコバルト-60のβ線を以下の順に従って測定する。

- (1) 使用機器の型式、名称、試料名などを記入する。
- (2) 適当なチェック用線源を用いて計数装置の動作が正常なことを確認し、計数効率用線源(3.4.3参照)を用いて計数効率を求める。
- (3) バックグラウンドを30～60分間測定する。
- (4) 試料を30～60分間測定する。
- (5) 一連の測定の最後に再びバックグラウンドを測定し、最初の値との平均値をバックグラウンド計数値として採用する。
- (6) 試料の全計数率からバックグラウンド計数率を差し引き、正味の計数率(cpm)および標準偏差を求める。

3.4 計 算

3.4.1 海産生物中のコバルト-60の濃度(Bq/kg生)

3.3で得た放射能の測定結果から次式に従ってコバルト-60の濃度を計算する。

$$a = \frac{\left\{ \frac{N_s}{T_s} - \frac{N_b}{T_b} \right\} \pm \left(\frac{N_s}{T_s^2} + \frac{N_b}{T_b^2} \right)^{\frac{1}{2}} \times 100}{E \times 60} \times \frac{K \times 10}{W}$$

a : 海産生物中のコバルト-60濃度(Bq/kg生)

N_s : 試料の全計数値

T_s : 試料の測定時間(分)

N_b : バックグラウンドの計数値

T_b : バックグラウンドの測定時間(分)

E : コバルト-60の計数効率(%)

W : 分析供試量(灰化試料)(g)

K : 試料の灰分(%)

注20) バックグラウンド1cpm程度のものが市販されている。コバルト-60のβ線はエネルギーが318keVと弱いので、計数装置は窓なしあるいは窓厚の薄いものが望ましい。

3.4.2 減衰補正

コバルト-60の半減期は5.27年で比較的長いが、試料採取から測定まで長期間経過している時には減衰の補正が必要である。

$$A = a \times e^{\frac{0.693 t}{1925}}$$

A : 試料採取日に補正したコバルト-60濃度 (Bq/kg生)

t : 試料採取から測定までの間 (日)

{ 140日で約 5%減衰
210日で約10%減衰 }

3.4.3 計数効率 (E)

コバルト-60標準溶液^{注21)}の一定量(10Bq程度)を小型ビーカにとり、コバルト担体溶液(10mg Co²⁺/ml) 1 ml^{注22)}を加えて水浴上で蒸発乾固する。試料と同様に電着・測定を行い、標準線源の計数率(cpm)を求め、計数効率(E%)を計算する。この実験は数個について行い、平均値を使用する。

注21) 工業技術院電子技術総合研究所で検定された標準溶液が日本アイソトープ協会(〒113 東京都文京区本駒込2-28-45)を通じて頒布されている。

注22) 解説7「計数効率について」参照(P37)

第4章 海 底 土

海底土中の有機物を電気炉で加熱分解したのちにコバルト-60を酸抽出し、次いで陰イオン交換樹脂およびアセトンを用いる陽イオン交換樹脂でコバルトを単離し、電着後 β 線計測をして定量する。この方法により乾燥した海底土 100 g を使用して低バックグラウンドGM計数装置を使用した場合、0.4Bq/kg乾土のコバルト-60が分析できる。分析操作に要する時間は電着終了まで約40時間である。

4.1 試薬および装置

コバルト担体溶液：塩化コバルト溶液〔10mg Co^{2+} / ml HCl (1+119)〕

塩 酸：1+119, 1+3, 1+2, 1+1, 2+1
注1)

塩酸-アセトン混液

A：塩酸(1+3) 20mlとアセトン80mlの割合の混合液

B：塩酸(1+1) 10mlとアセトン90mlの割合の混合液

電 解 液：塩化アンモニウム 1.0 g, 亜硫酸水素ナトリウム 0.1 g, アンモニア水12mlと水 8 mlの割合の溶液

イオン交換樹脂カラム

カラムA：コンディショニング陰イオン交換樹脂^{注2)}をイオン交換カラム（内径3 cm, 高さ30 cm, 下方コック付ガラスフィルター封じ込み管）に、樹脂柱の高さが20cmになるようにつめる。塩酸(2+1)200mlを毎分2 mlの流速でカラムに通し飽和させる。

注1) アセトンは揮発性であるので、使用の都度調製することが望ましい。混合液は密栓できる褐色ビンに入れて蒸発による濃度変化、紫外線による組成変化を少なくする。アセトンの濃度が低下するとコバルトの吸着帯が広がったり、あるいは溶離の際にコバルトが樹脂に残留する原因となる。

注2) Amberlite CG-400のような強塩基性陰イオン交換樹脂(100～200メッシュ)などを用いる。コンディショニングについては、解説5「イオン交換分離について」参照(P31)

カラムB：コンディショニングした陽イオン交換樹脂^{注3)}をイオン交換カラム（内径1cm，高さ20cm，下方コック付ガラスフィルター封じ込みガラス管）に樹脂柱の高さが15cmになるようにつめる。塩酸－アセトン混液A 20mlを通して生じた気泡はガラス棒でかき混ぜて除き，さらに10mlを通す。

電解装置^{注4)}：底部に電着板を装着できるガラス製円筒形の電解セルと，電圧0～30V，電流0～5Aの範囲で通電できる定電圧電源を用いる。

4.2 分析操作

- (1) 乾燥細土約100gを磁製皿^{注5)}に正確にはかりとり，650℃以下^{注6)}で3～4時間加熱処理後1ℓビーカに移す。
- (2) コバルト担体溶液1ml (10mg Co²⁺)^{注7)}塩酸(2+1)200mlを少量ずつ攪拌しながら加えて時計皿で覆い，砂皿またはホットプレート上で時々攪拌しながら1時間加熱^{注8)}する。

注3) Dowex 50W-X 8のような強酸性陽イオン交換樹脂(100～200メッシュ)などを用いる。コンディショニングについては，解説5「イオン交換分離について」参照(P31)

注4) 電解装置には種々の型のものが市販されている。電解セルは白金線(うず巻状)の陽極と銅板の陰極からなっている。銅板の大きさは放射能測定試料皿に入るもの(例えば直径24mm，厚さ0.5mm程度)とする。電解セルの一例を解説6「電着について」に示す。参照(P35)

注5) 加熱処理に使用する磁製皿は底の深いものを用いると下部の有機物が焼けずに残ってしまうので，なるべく底が浅く広い磁製皿を使用する。

注6) 700℃を超えると(2)の操作でコバルトの抽出量が低下するので，650℃以下で処理しなければならない。

解説4「海底土の処理について」参照(P29)

注7) 全操作を通してのコバルトの回収率は95%以上なので，特別な場合を除いて回収率を補正する必要はない。

解説1「添加する担体と回収率について」参照(P23)

注8) 塩酸の臭気が著しいので換気には十分に注意する。

- (3) 冷却したのち、ガラス繊維濾紙（GA-100）^{注9）}を敷いたブフナー漏斗を用いて吸引濾過し、残留物を少量の塩酸（2 + 1）で洗浄しながらガラス繊維濾紙上に移す。濾液は保存する。
- (4) 少量の塩酸（2 + 1）でガラス繊維濾紙上の残留物^{注10）}を濾紙とともに1ℓビーカーにもどす。ガラス棒でその残留物を細かく碎き、塩酸（2 + 1）150mlを加えて砂皿またはホットプレート上で1時間加熱する。
- (5) 冷却したのち、ガラス繊維濾紙（GA-100）を敷いたブフナー漏斗を用いて吸引濾過し、残留物を少量の塩酸（2 + 1）で洗浄しながらガラス繊維濾紙上に移す。濾液^{注11）}は(3)の濾液と合わせ、さらに塩酸60mlを加える。
- (6) 溶液はあらかじめ準備した陰イオン交換樹脂カラムAに毎分2mlの流速で流してコバルトを樹脂に吸着させる。流出液はすてる。
- (7) 塩酸（2 + 1）250ml、次いで塩酸（1 + 1）60mlを流して洗浄する。^{注12）}
- (8) 塩酸（1 + 2）を流してコバルトを溶離する。^{注13）}はじめの流出液50mlはすてる。溶出液は300mlビーカーに受ける。緑色の吸着帯が溶出しきったのち、さらに20mlを流す。

注9） 通常の濾紙を用いると濾紙が破れたり、細かい粒子がもれるおそれがある。

注10） 残留物に多量の炭化物が認められる場合には再度加熱処理を行う。

注11） 抽出に用いた塩酸（2 + 1）はコバルトを陰イオン交換樹脂に安定に吸着させるための最低濃度であり、抽出の際に消費された塩酸を補充して溶液の塩酸濃度を8～10Mにするためである。この際に塩が析出したならば、これはほとんどナトリウム（NaClなど）、カリウム（KClなど）、カルシウム（CaHPO₄など）と考えられるので、しばらく放置して塩を完全に析出させてから濾過して除去する。

注12） コバルトの吸着帯（緑色）を目安とする。もし緑色の吸着帯が樹脂柱の上部から2/3より下方に下ったら、洗浄はその時点で打ち切る。

解説5「イオン交換分離について」参照（P31）

注13） コバルトの溶離には塩酸（1 + 2）200～300mlを必要とする。

- (9) 溶出液を、砂皿またはホットプレート上で蒸発乾固する。^{注14)}
- (10) 乾固物は少量(10~20ml)の塩酸-アセトン混液Aで溶かし、あらかじめ準備した陽イオン交換樹脂カラムBに毎分1mlの流速で流してコバルトを吸着させる。ビーカーを混液Aで10mlづつ2回洗い、この溶液もカラムBに流す。
- (11) さらに混液A 70mlを流し、流出液はすてる。
- (12) 塩酸-アセトン混液Bを流し、コバルトを溶離する。^{注15)} 溶出液は 200mlビーカーに受ける。
- (13) 溶出液は水浴またはホットプレート上で蒸発乾固する。^{注16)}
- (14) 乾固物は電解液15mlで溶解して電解セルに移す。さらに電解液 2.5mlずつでビーカーを2回洗浄して電解セルに移す。
- (15) 電着板^{注17)}を陰極、白金線を陽極として 0.1~ 0.2Aの電流(22~44mA/cm²)を^{注18)}4~5時間通じる。
- (16) 電解が終わったら電流を切り、すみやかに電解液をすて、水で電解セル内を洗浄する。

注14) 高い温度で行うと乾固少し手前で析出物が飛びはねるおそれがあるので、濃縮してきたらなるべく低温で乾固する。

注15) コバルトの溶離には塩酸-アセトン混液B 50~ 100mlを必要とする。場合によってはコバルトの溶離が遅いことがある。これはアセトンの濃度の低下、脱離交換速度が遅いことなどが考えられる。この時には下部コックを一旦閉めて(10分程度)その後流出を再開するなどしてコバルトが完全に溶出するまで混液Bを流す。

注16) アセトンを多量に蒸発させるので引火しないようになるべく低温で蒸発させるとともに、換気には十分に注意する。

注17) 電着板には銅板を用いる。銅板の表面が汚れていれば硝酸(1+3)に浸して表面をきれいにし、水、エチルアルコール、アセトンの順に洗浄し乾燥する。

注18) 装置により電解条件が多少異なるので、あらかじめコバルト担体溶液を用いて定量的に回収できる条件を求めておく。電解の終了は溶液が無色になるのでたやすく判定できる。

解説6「電着について」参照(P35)

- (17) 電着板を電解セルからはずし、水、エチルアルコール、アセトンの順に洗浄したのち、赤外線ランプで乾燥する。^{注19)}

4.3 放射能測定

4.2で得た電着板を放射能測定試料皿に入れ、低バックグラウンドGM計数装置^{注20)}を使用してコバルト-60の β 線を以下の順に従って測定する。

- (1) 使用機器の型式、名称、試料名などを記録する。
- (2) 適当なチェック用線源を用いて計数装置の動作が正常なことを確認し、計数効率線源(4.4.3参照)を用いて計数効率を求める。
- (3) バックグラウンドを30～60分間測定する。
- (4) 試料を30～60分間測定する。
- (5) 一連の測定の最後に再びバックグラウンドを測定し、最初の値との平均値をバックグラウンド計数値として採用する。
- (6) 試料の全計数率からバックグラウンド計数率を差し引き、正味の計数率(cpm)および標準偏差を求める。

注19) コバルトの電着量を求める場合には、あらかじめ洗浄・乾燥した銅板の重量を秤っておき、電着後の重量との差がコバルトの電着量となる。

注20) バックグラウンド1cpm程度のものが市販されている。コバルト-60の β 線はエネルギーが318keVと弱いので、計数装置は窓なしかあるいは窓厚の薄いものが望ましい。

4.4 計 算

4.4.1 海底土中のコバルト-60の濃度 (Bq/kg乾土)

4.3で得た放射能の測定結果から次式に従ってコバルト-60の濃度を計算する。

$$a = \frac{\left[\left(\frac{N_s}{T_s} - \frac{N_b}{T_b} \right) \pm \left(\frac{N_s}{T_s^2} + \frac{N_b}{T_b^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \times 100}{E \times 60} \times \frac{1}{W}$$

a : 海底土中のコバルト-60濃度 (Bq/kg乾土)

N_s : 試料の全計数値

T_s : 試料の測定時間 (分)

N_b : バックグラウンドの計数値

T_b : バックグラウンドの測定時間 (分)

E : コバルト-60の計数効率 (%)

W : 分析供試量 (kg)

4.4.2 減衰補正

コバルト-60の半減期は5.27年で比較的長いですが、試料採取から測定まで長時間経過している時には減衰の補正が必要である。

$$A = a \times e^{\frac{0.693t}{1925}}$$

A : 試料採取日に補正したコバルト-60濃度 (Bq/kg乾土)

t : 試料採取から測定までの間 (日)

〔 140日で約 5%減衰
290日で約10%減衰 〕

4.4.3 計数効率 (E)

コバルト-60の標準溶液^{注21)}の一定量(10Bq程度)を小型ビーカにとり、コバルト担体溶液(10mg Co²⁺/ml) 1 ml^{注22)}を加えて水浴上で蒸発乾固する。

試料と同様に電着・測定を行い、標準線源の計数率(cpm)を求め、計数効率(E%)を計算する。この実験は数個について行い、平均値を使用する。

注21) 工業技術院電子技術総合研究所で検定された標準溶液が日本アイソトープ協会(〒113 東京都文京区本駒込2-28-45)を通じて頒布されている。

注22) 解説7「計数効率について」参照(P37)

解説1 添加する担体と回収率について

1. 海 水

昭和49年版のマニュアルではコバルトおよびランタンを担体として加え、コバルトを水酸化物として共沈させたのち、ルテニウムを担体として加えてルテニウムを除去した。本マニュアルではコバルト担体だけを加えてpH 6.5で共沈分離した。コバルトの沈殿率は約100%、ルテニウムの共沈率は約4%であった。またこの条件で担体としてルテニウムを添加するとルテニウムの共沈率はかえって高くなった。またランタンを添加すると沈殿の量が増加して取扱いにくくなる。そして解説3.に示したようにランタンを添加しなくともコバルトは定量的に沈殿する。

以上のことから本マニュアルでは担体としてコバルト10mgだけを添加することにした。また全操作を通してコバルトの回収率は95%以上なので回収率を補正する必要はない。

2. 海産生物

安定コバルトの濃度は海産生物の種類や部位によってかなり異なるが、多くても数百 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 生程度である(表1)。したがって担体として加えたコバルト10mgに比べて、試料から入るコバルトの量は少ないので β 線の自己吸収にはほとんど変化がない。しかし分析供試量を多くしたり、特にコバルトの濃縮係数の大きい試料では、回収されるコバルトの量が多くなる場合があるので、この時には自己吸収の補正を考慮しなければならない(解説7参照)。また全操作を通してコバルトの回収率は95%以上なので、回収率を補正する必要はない。

3. 海底土

海底土に含まれる安定コバルトの濃度は数多く報告されており、通常は数 mg/kg 以下であるが、まれに数十 mg/kg を超えるものもある。

本マニュアルの塩酸抽出による処理では海底土の表面に付着していると考えられる放射性コバルトはほとんど抽出されるが(解説4.2)、海底土中の安定コバルトの全量が抽出されることはなく、一部が抽出される。担体として加えたコバルト10mgに比べて試料から抽出されるコバルトの量が多くなるような試料については自己吸収の補正を考慮しなければならない(解説7参照)。

また全操作を通してコバルトの回収率は95%以上なので回収率を補正する必要はない。

表1 安定コバルトの濃度

試 料		コ バ ル ト 濃 度
海 水		0.03~0.05 $\mu\text{g}/\ell$
海 産 生 物	魚 類 (全 体)	10~40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 生
	い か (内 蔵)	50~ 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 生
	貝 類 (軟 体 部)	50~ 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 生
	海 藻 類	10~ 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 生
海 底 土		1~ 100mg/kg生乾土

解説 2 酸化剤の種類について

昭和49年版のマニュアルではコバルトを水酸化物として共沈分離したのち、ペルオキシ二硫酸カリウム ($K_2 S_2 O_8$) と過ヨウ素酸ナトリウム ($Na IO_4$) 溶液を加えてルテニウムを水に可溶な化学形にして分離している。本マニュアルでは海水中の有機物を酸化分解するとともに、ルテニウムを可溶な化学形に変えるためにペルオキシ二硫酸カリウムと過ヨウ素酸ナトリウムを加えたのち、コバルトを水酸化物に共沈させた。この方法ではルテニウムの除去とコバルトの捕集が同時に行えるので分析時間が短縮できる。またこの方法ではpH 4付近より白色沈澱が生成しはじめ、pH 6.5付近では沈澱生成が明瞭にわかる。上記の酸化剤の代りに次亜塩素酸ナトリウムを用いるとルテニウムの共沈率が高く、かつ沈澱の量が非常に少なくてコバルトの損失が多くなる。

海水中に存在するコバルトの化学形ははっきりしていないが、多くの部分が有機形であるとする報告がある。有機形コバルトの一例として化学構造のはっきりしているビタミン B_{12} (シアノコバラミン) を用いて次の1)～3)の実験を行った。

コバルト-57で標識したビタミン B_{12} を海水 (塩酸酸性, pH 1.5) 1 ℓ に添加して

- 1) コバルト 1 mg, ペルオキシ二硫酸カリウム 0.1 g, 過ヨウ素酸ナトリウム溶液 (4.6w/v%) 5 ml を加え、水酸化ナトリウム溶液 (10%) で pH 6.5 としたのち、水浴上で 70°C 以上、30 分間加熱
- 2) 水浴上で 70°C 以上、2 時間加熱したのちコバルト 1 mg, ペルオキシ二硫酸カリウム 0.1 g, 過ヨウ素酸ナトリウム溶液 5 ml を加え、水酸化ナトリウム溶液で pH 6.5 とし、さらに 70°C 以上で 30 分間加熱
- 3) コバルト 1 mg, ペルオキシ二硫酸カリウム 0.1 g, 過ヨウ素酸ナトリウム溶液 5 ml を加えたのち水浴上で 70°C 以上、2 時間加熱してから水酸化ナトリウム溶液で pH 6.5 とし、さらに 70°C 以上で 30 分間加熱

一夜放置したのち生成した沈澱を遠心分離したところ、1) 30%, 2) 62%, 3) 91% のコバルト-57 が共沈した。

また各種のアミノ酸によって有機錯体にしたコバルト-60 では、ペルオキシ二硫酸カリウムを加えて 70°C 以上に加熱すると 90% 以上が分解したという報告もある。

以上のことから海水に酸化剤を加え、加熱して有機物を酸化分解してから pH を 6.5 にすることにした。

解説 3 沈殿生成時の pH について

昭和49年版のマニュアルでは pH10.5 でコバルトを水酸化物沈殿に共沈分離していた。

この方法では海水中のマグネシウムやカルシウムが大量に沈殿し、その後の操作が煩雑になる。そこでマグネシウムやカルシウムの沈殿生成をなるべく抑えて、コバルトが定量的に沈殿する条件を求めた。

実験 1 コバルト、マグネシウム、カルシウムの沈殿量

海水10ℓに担体としてコバルト10mg、ランタン50mgを、酸化剤としてペルオキシ二硫酸カリウム1g、過ヨウ素酸ナトリウム溶液(4.6w/v%) 50mlを加えたのち、水酸化ナトリウム溶液を加えて沈殿を生成させてコバルト、マグネシウムおよびカルシウムの沈殿量を調べた。その結果は表2に示すとおり、pH 5～8の間ではコバルトは定量的に沈殿し、マグネシウム、カルシウムの沈殿量はpHが低いほど少なかった。しかしpH 5～6付近では一夜放置しても微量の沈殿が浮遊して完全に沈降しないために、傾斜法による上澄み液の除去ではかなり注意して操作しないとコバルトを損失する。またランタンを添加しないときも同様の結果が得られた。pH 8では表3に示すように過ヨウ素酸ナトリウムの影響でコバルトが陰イオン交換樹脂に残り、完全に溶離できなかった。

表2 溶液のpHとコバルト、マグネシウム、カルシウムの沈殿量

pH	酸化剤添加量	コバルト回収率 (%)	マグネシウム沈殿量 (mg)	カルシウム沈殿量 (mg)
5.1	$K_2S_2O_8$ 1g $NaIO_4$ 50ml	99	1	6
5.5	$K_2S_2O_8$ 1g $NaIO_4$ 50ml	99	1	7
6.0	$K_2S_2O_8$ 1g $NaIO_4$ 50ml	99	3	26
6.5	$K_2S_2O_8$ 1g $NaIO_4$ 50ml	99	10	120
7.0	$K_2S_2O_8$ 1g $NaIO_4$ 50ml	99	45	450
8.0	$K_2S_2O_8$ 1g $NaIO_4$ 50ml	99	60	500
8.0	$K_2S_2O_8$ 1g $NaIO_4$ 10ml	99	20	100

表3 陰イオン交換分離におよぼす過ヨウ素酸ナトリウムの影響

コバルト 添加量 (mg)	マグネシウム カルシウム 添加量 (mg)	pH	沈 殿 量 (mg)			イオン交換後のコバルト (mg)	
			コバルト	マグネシウム	カルシウム	溶 出 液	樹脂に残留
10	M g 500	8.0	9.76	290	—	9.39	0.35
10	M g 1,000	8.0	9.88	408	—	9.18	0.49
10	C a 500	8.0	9.98	—	480	9.80	0.18
10	C a 1,000	8.0	9.76	—	679	8.37	1.16

実験条件：水 1 ℓ にコバルト， マグネシウム， カルシウムおよび過ヨウ素酸ナトリウム溶液(4.6w／v %) 50mlを加えたのち， pH 8として本マニュアルに従った操作を行った。

以上の結果からコバルトの沈殿分離の最適pHは 6.5とした。このpHでは過ヨウ素酸イオンが陰イオン交換樹脂に影響を及ぼすことはないはずであるが，沈殿を塩酸に溶解して黄～橙色溶液が得られたときは本文の脚注に従い加熱して過ヨウ素酸イオンを分解したのちに次の操作に移る必要がある。

解説 4 海底土の処理について

4.1 海底土の加熱処理

沿岸域の海底土の多くは多量の有機物を含み、放射性コバルトはこれらの有機物にとり込まれたり、有機錯体として存在している場合がある。これらの有機物質は放射化学分析の前に分解する必要がある。

昭和49年版のマニュアルでは試料(10 g)に含まれる有機物を次亜塩素酸ナトリウムで分解したのちに塩酸抽出を行っていた。本マニュアルでは試料を 100 gとしたので、次亜塩素酸ナトリウムを用いると多量の塩化ナトリウムが生成する。それゆえ試料を電気炉で加熱処理して有機物を分解することとした。

試料の加熱温度とコバルトの塩酸抽出量の関係を図1に示したが、700℃以上になるとコバルトの抽出量は急激に低下する。この結果から本マニュアルでは 650℃以下で加熱して有機物を分解することにした。

なお他の放射性核種の分析も同一試料で行う時には、それぞれの元素の性質を十分に理解した上で加熱温度を決めなければならない。

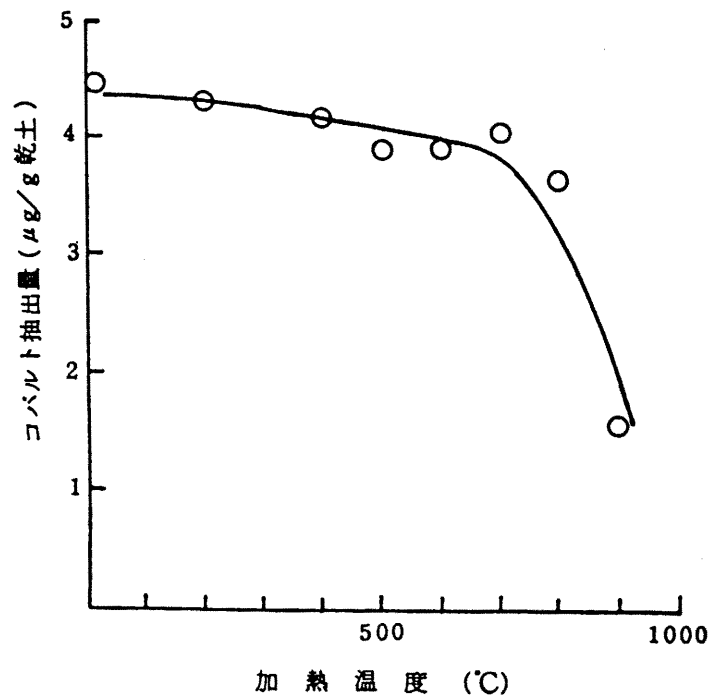


図1 加熱温度とコバルト抽出量の変化

4.2 海底土の塩酸抽出

海底土を加熱して有機物を分解したあと塩酸（2 + 1）でコバルトを抽出するが、この抽出時間は1時間の加熱を2回繰り返せば十分に抽出される（表4）。

表4 塩酸による海底土中のコバルト-60抽出率

試料番号	性 状	供試量 (g)	抽出時間 (h)		抽 出 前 の コバルト-60 (Bq)	抽出残査中 のコバルト-60 (Bq)	抽 出 率 (%)
			1 回 目	2 回 目			
1	泥 質	74.5	1	1	1.44 ± 0.09	< 0.09	> 93.6
2	泥 質	98.8	1	1	26.7 ± 0.2	0.16 ± 0.03	99.4
3	泥 質	98.8	8	4	25.9 ± 0.5	0.11 ± 0.03	99.6
4	砂 質	99.6	1	1	29.2 ± 0.4	0.41 ± 0.04	98.6
5	砂 質	99.8	8	4	31.7 ± 0.4	0.44 ± 0.04	98.6

・ Ge (Li) 半導体検出器にて測定

・ 試料番号1は施設稼動後10年以上経過した海底土

2～5は6カ月以上経過した海底土

また抽出液はガラス繊維濾紙を用いて濾過を行うが、微細な粒子や遊離したケイ酸などが濾液中に混在していると、次のイオン交換樹脂カラムに流すときに樹脂柱の上部に詰って流速が遅くなる。もし濾液に濁りや沈殿が認められる場合には、更に目の細かい濾紙で濾過したのち、次の操作に移るのがよい。

解説 5 イオン交換分離について

昭和49年版のマニュアルでは海水、海産生物については陰イオン交換樹脂だけで、海底土は陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂を用いてコバルトを分離していた。

本マニュアルでは分析供試量を多くした関係でイオン交換樹脂カラムを大きくし、さらに海産生物についても陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂分離の2段階処理を行うこととした。なお海水については海水中に溶存する妨害元素が微量なためにコバルトの分離は陰イオン交換樹脂だけで十分である。

1. 陰イオン交換樹脂

ここでは主に試料溶液中に溶存する大量の鉄からコバルトを分離することを目的としている。塩酸（2 + 1）では多くの元素が樹脂に吸着されるが、塩酸（1 + 1）で洗浄したのちに塩酸（1 + 2）で溶離されるのは主にコバルトと多少の銅などである。またここで多少の鉄が溶出しても、次の陽イオン交換樹脂によって分離されるので支障はない。

(1) 海 水

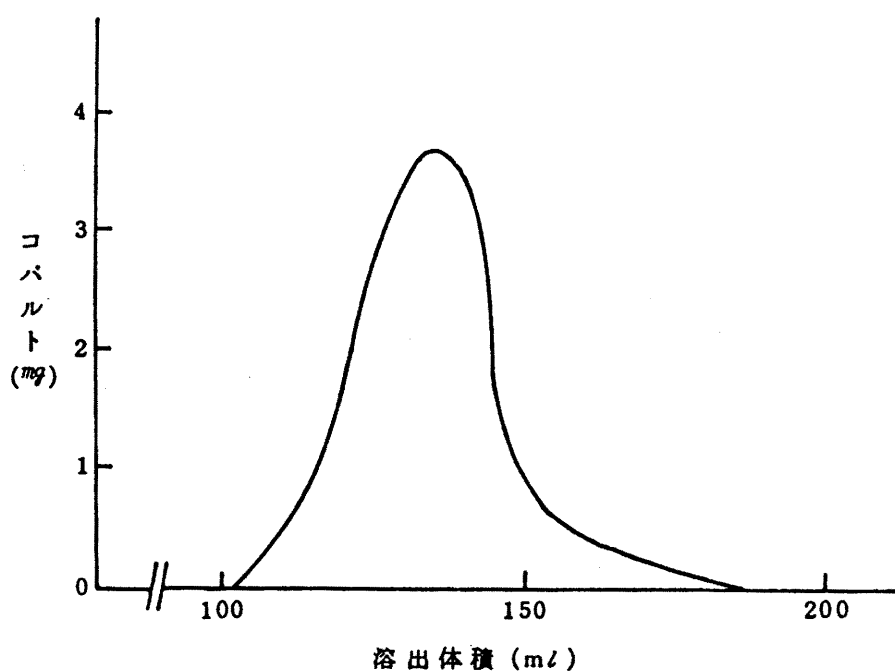
試料溶液を樹脂に流すとコバルトは緑色の吸着帯としてはっきり認めることができる。カラムの形状が1 cm ϕ $\times$ 14 cmと小さいために流速は毎分1 mlと遅くした方が吸着帯の拡がりを小さくすることができる。

(2) 海産生物、海底土

試料溶液を樹脂に流すとコバルトは緑色の吸着帯としてはっきり認めることができる。試料溶液を流したあと塩酸（2 + 1）および塩酸（1 + 1）の洗浄でコバルトの吸着帯は少しずつ拡がってくるが、本文の脚注に示したように樹脂柱に広く拡がってくるようならば洗浄は適当な所で打ち切らなければならない。

コバルトの溶出曲線を図2に示す。塩酸（1 + 2）を流すとコバルトの吸着帯は徐々に下がり、約100 mlでコバルトが溶出しはじめ、180 ml程度ではほぼ100%溶出しきっている。

しかし実際の試料では吸着帯の拡がりなどを考慮して、最初の流出液50 ml程度を捨ててからコバルトの吸着帯を見ながら溶出液を捕集すればよい。また洗浄段階で吸着帯が大きく拡がった時には、もっと早くから溶出液の捕集をはじめなければならない。



陰イオン交換樹脂：Amberlite CG-400
3 cm ϕ $\times$ 20 cm

図2 コバルト溶出曲線

(3) 陰イオン交換樹脂のコンディショニング

市販の樹脂は通常R-C1形であるが、樹脂はあらかじめ約3倍量の水に浸し、よくかき混ぜたのちに傾斜法によってゴミや細粉を除去する。次に樹脂をカラムに移し、樹脂層のみかけ容積の10倍量の水酸化ナトリウム(4w/v%)、硫酸ナトリウム(4w/v%)、塩酸(1+11)、硫酸アンモニウム(4w/v%)、水酸化ナトリウム(4w/v%)、硫酸ナトリウム(4w/v%)、塩酸(1+11)、水の順にそれぞれ流す。大量の樹脂をコンディショニングするには樹脂をビーカーに入れて塩酸(1+11)で2回、水酸化ナトリウム(4w/v%)で2回、水で2回、塩酸(1+11)で2回の順に洗い、最後にpH2~3になるまで水で洗浄する。コンディショニングが終わったら水を入れた容器に密栓して保存する。

2. 陽イオン交換樹脂

陽イオン交換樹脂を用いてコバルトと共存する鉄や銅などを分離するには塩酸-アセトン、塩酸-テトラヒドロフランなどを用いる方法がある。これらを比較検討した結果、本マニュアルでは分離がよい塩酸-アセトンの混合溶液を用いることとした。

(1) 海産生物, 海底土

コバルトを含む塩酸-アセトン混液Aを樹脂に流すとコバルトは赤色の吸着帯としてはっきり認めることができる。次に10%塩酸(1+1)-90%アセトン混液Bを流すとコバルトが溶離される。溶出曲線を図3に示す。ただちにコバルトを含んだ青色溶液が流出してくるために、混液Bを流すと同時に溶出液を捕集しなければならない。また、この溶離はテーリングするので、溶出液は50ml以上捕集しなければならないが、溶出液の着色がなくなるのを目安とする。

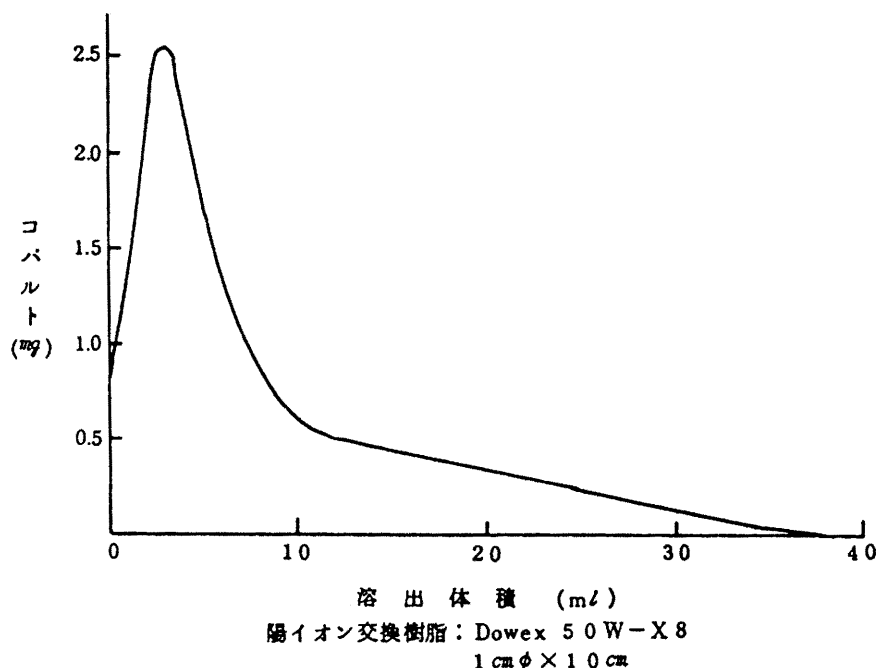


図3 コバルト溶出曲線

(2) 陽イオン交換樹脂のコンディショニング

市販の樹脂はR-Na形であるが、樹脂はあらかじめ約3倍量の水に浸し、よくかき混ぜたのちに傾斜法によってゴミや細粉を除去する。次に樹脂をカラムに移し、樹脂層のみかけ容積の10倍量の水酸化ナトリウム(4w/v%), 硫酸ナトリウム(4w/v%), 塩酸(1+11), 硫酸アンモニウム(4w/v%), 水酸化ナトリウム(4w/v%), 硫酸ナトリウム(4w/v%), 塩酸(1+11), 水の順にそれぞれ流す。大量の樹脂をコンディショニングするには樹脂をビーカに入れて塩酸(1+11)で2回、水で2回、水酸化ナトリウム(4w/v%)で2回、水で2回、塩酸(1+11)で2回の順に洗い、最後にpH 2~3になるまで水で洗浄する。コンディショ

ニングが終わったら水を入れた容器に密栓して保存する。

解説 6 電着について

コバルト10mgを銅板(24mmφ, 0.5mm厚)に電着するときの電着時間とコバルトの電着量の関係を図4に示す。実験には図5に示す電解セルを用いた。0.03A(6.6mA/cm²)では電解が起こらず、電流値を上げるに従って電着速度は速くなる。しかし電流値が0.23A(51mA/cm²)を超えると反応が激しくなり、気泡が発生して電解液が飛散するおそれがある。

本文の条件での電着時間は4～5時間が適切であるが、装置によって電解の条件が多少異なることがあるので、あらかじめコバルトを定量的に電着できる条件を厳密に設定しておく必要がある。

また、この条件でコバルトを電着したときに電解液中に若干コバルトが残る(数10μg)が、電着量には影響を与えない。さらに銅板の洗浄が不十分であったり、きちんと装着しておかないと電解液がもれたり、コバルトの電着率が下がる。

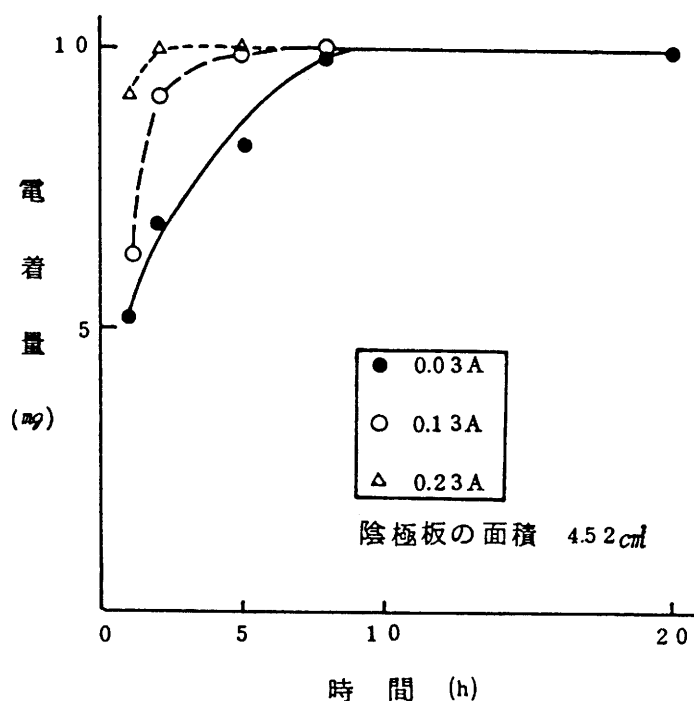


図4 電着時間とコバルト電着量

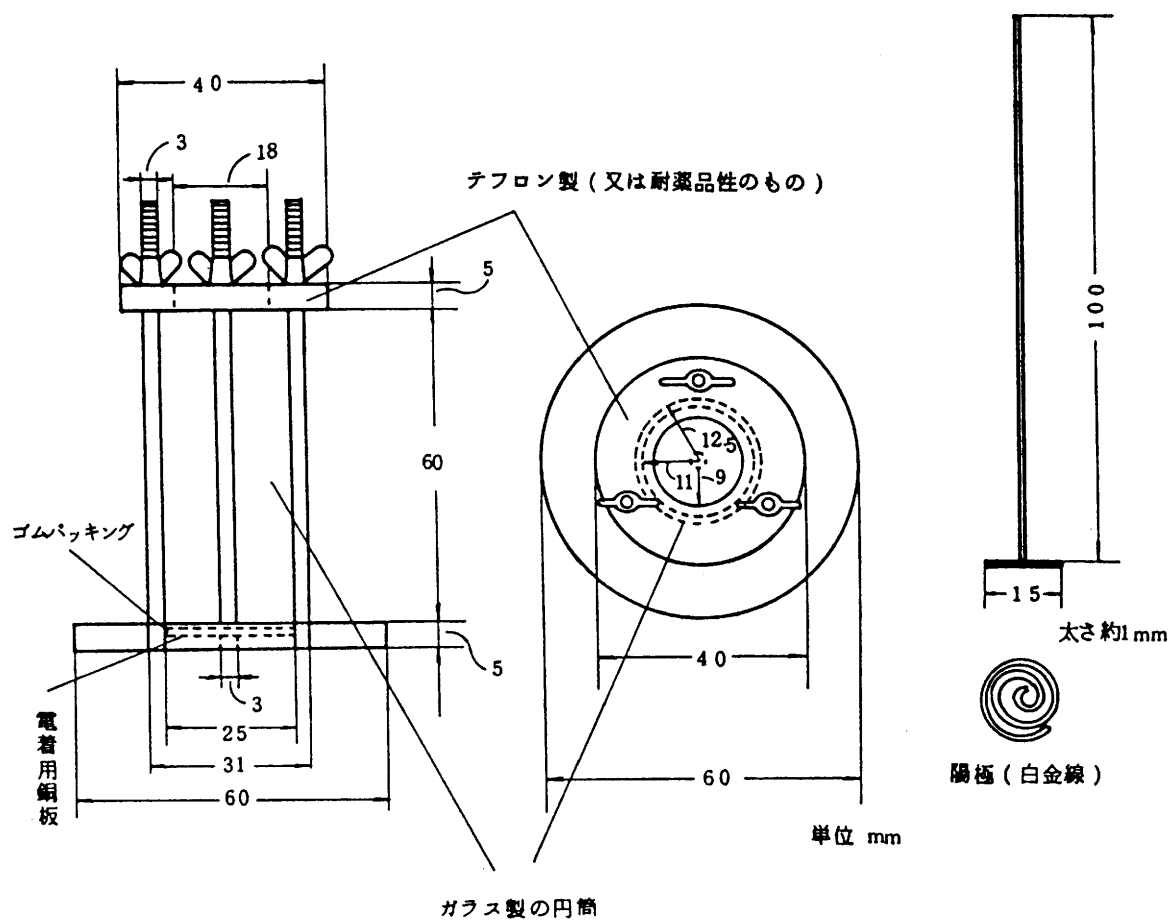


図5 電解セルの一例

解説 7 計数効率について

コバルト-60の計数効率曲線の一例を図6に示す。図からわかるようにコバルトの電着量が多くなるほど自己吸収の影響を受けて計数効率が低下する。

安定コバルトを多量に含む試料では、コバルト担体10mgに加えて試料に含まれるコバルトも電着される。特に海底土などで相当な量の安定コバルトが塩酸抽出によって増えるおそれがあれば、コバルト量を変化させた（～15mg程度）標準線源を作成して対処する必要がある。

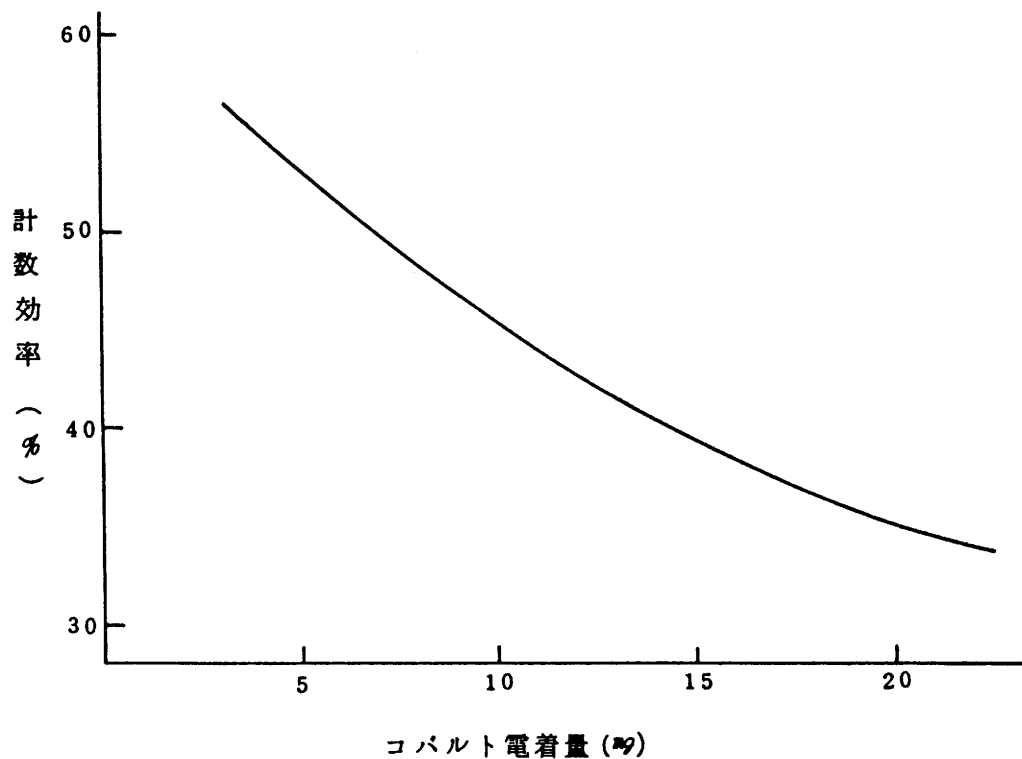


図6 コバルト-60計数効率曲線の一例

付録 1 試薬の調製

本マニュアルに記載された方法にしたがって、分析を行う場合に必要な試薬とその調製方法を示す。本文中の重量ならびに容量の数字は、単に処方割合を示すものである。したがって調製にあたっては、必要量に応じて、適当に倍増あるいは、減縮する。試薬の重量をはかるには、特に指示しないかぎり上皿天秤を用いる。また、各試薬の化学的純度は、特に断りのないものは、JIS特級品または、それに相当するものを使用する。

なお、各試薬の化学名の次のカッコ内の数字は、その試薬の濃度を示す。

1. 担体溶液

塩化コバルト溶液〔10.0mg Co^{2+} /ml HCl (1+19)〕：塩化コバルト ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 20.19g を塩酸 (1+119) に溶解したのち、塩酸 (1+119) を加えて 500ml にする。

2. 酸 類

塩酸

塩酸 (2+1)：塩酸 2 容に水 1 容を加えよく混合する。

塩酸 (1+1)：塩酸 1 容に水 1 容を加えよく混合する。

塩酸 (1+2)：塩酸 1 容に水 2 容を加えよく混合する。

塩酸 (1+3)：塩酸 1 容に水 3 容を加えよく混合する。

塩酸 (1+119)：塩酸 1 容に水 119 容を加えよく混合する。

塩酸－アセトン混液 A：塩酸 (1+3) 20ml とアセトン 80ml の割合でよく混合する。

塩酸－アセトン混液 B：塩酸 (1+1) 10ml とアセトン 90ml の割合でよく混合する。

3. アルカリ類

アンモニア水

水酸化ナトリウム溶液 (4w/v%)：水酸化ナトリウム 10g を水に溶かし 250ml にする。

水酸化ナトリウム溶液 (10w/v%)：水酸化ナトリウム 25g を水に溶かし 250ml にする。

4. 塩 類

過ヨウ素酸ナトリウム溶液(4.6w／v％)：過ヨウ素酸ナトリウム溶液 2.3gを水に溶かし50mlにする。

5. その他

ペルオキシニ硫酸カリウム

亜硫酸水素ナトリウム

塩化アンモニウム

エチルアルコール

アセトン

付録2 クロスチェックの結果

本マニュアルを用いて海水、海産生物、海底土の放射性コバルトを各分析機関で分析した。なお同じ試料を用いて各機関の独自の分析方法による結果も参考値として記載した。

1. 試料の調製

1-1 海水

千葉県勝浦市で採取した海水をメンブランフィルター（ $0.45\mu\text{m}$ ）で濾過したのち、 10ℓ ずつポリエチレン製容器にとり、塩酸 20ml を加えて酸性にした。これに一定量のコバルト-60（ 0.400Bq ）を添加して試料とした。

1-2 海産生物

1) 魚肉

千葉県銚子市で購入した魚のすり身（蒲鉾の原料）を 0.98kg ずつに分割したものに一定量のコバルト-60（ 0.36Bq ）を添加して、均一になるように混合して試料とした。

2) いか（内蔵）

いかの内蔵を 105°C で乾燥したのち、 500°C で48時間灰化した。この灰を磁器乳鉢で磨碎して $350\mu\text{m}$ 以下とし、V型混合器で十分に混合したのち約 60g ずつをポリエチレン製びんに入れて試料とした。

なお試料の均一性は数種類の元素についてけい光X線分析で確認したところ、変動係数で $0.4\sim 0.9\%$ であった。

1-3 海底土

福井県浦底湾で採取した海底土を 105°C で乾燥したのち、 $120\mu\text{m}$ 以下（中央粒径 $40\mu\text{m}$ ）に微粉碎したものを約 300g ずつポリエチレン製びんに入れて試料とした。

なお試料の均一性は数種類の元素について放射化分析で確認したところ、変動係数で $1.5\sim 3.8\%$ であった。

2. クロスチェック実施機関

海上保安庁水路部

東海区水産研究所

茨城県公害技術センター

福井県衛生研究所

動力炉・核燃料開発事業団東海事業所

財団法人日本分析センター

3. 結 果

クロスチェックの結果を表1に示す。

低い結果（〔 〕印）は棄却検定によって除外した。各機関で行った全体の分析結果の変動計数は4.6～10%であった。また他の分析方法で行った結果（参考値として示してある）もよく一致している。

表1. クロスチェック結果 (本マニュアル法)

実施機関 試料		A	B	C	D	E	F	平均値	標準 偏差	変動 係数 (%)
海 水		0.40±0.02	0.37±0.02	0.377±0.025	0.369±0.016	0.358±0.006	0.39±0.01	0.37	0.02	4.6
	^{60}Co 添加量	0.34±0.02	0.36±0.02	0.374±0.025	0.364±0.016	0.337±0.005	0.38±0.01 ^{*1}			
	$\left(\begin{array}{c} 0.400 \pm \\ 0.006\text{Bq} \end{array} \right)$ (Bq)		0.37±0.02	0.377±0.025	0.355±0.016	0.350±0.008	0.38±0.01 ^{*1}			
海 産 生 物	魚 肉		0.34±0.01	0.32±0.026	0.357±0.016	0.350±0.006	0.35±0.01	0.34	0.02	5.7
	^{60}Co 添加量	0.259±0.004 ^{*2}	0.33±0.01	0.32±0.026	0.344±0.016		0.36±0.01			
	$\left(\begin{array}{c} 0.364 \pm \\ 0.008\text{Bq} \end{array} \right)$ (Bq)	0.307±0.007		0.31±0.026	0.361±0.016					
	い か	0.414±0.02	0.35±0.01	0.364±0.019	0.377±0.015	0.333±0.005	0.40±0.01	0.37	0.03	7.7
	(内 蔵) (Bq/kg生)	0.422±0.02	0.35±0.01	0.346±0.02	0.366±0.015 0.375±0.015		0.40±0.01			
海 底 土 (Bq/kg乾土)		17.1±0.6	15.81±0.33 16.59±0.34 15.73±0.33	16.9±0.5	19.1±0.4 19.0±0.4 19.3±0.4	13.7±0.1	17.9±0.3 18.1±0.3	17.2	1.7	10

[] は棄却検定によって除外した。

* 1 海水でこれ以外のものは pH6.5に調製後に加熱

* 2 試料の灰化の際に炭素が多く残った。

表2 クロスチェック結果 (参考値)

試料		実施機関	結果	分析・測定方法
海水 $\left[\begin{array}{c} {}^{60}\text{Co添加量} \\ 0.400 \pm \\ 0.006\text{Bq} \end{array} \right]$		F F	$0.418 \pm 0.02^{*1}$ $0.374 \pm 0.02^{*2}$	*1. MnO_2 吸着-Ge(Li) *2. 硫化物沈殿-Ge(Li)
海産生物	魚肉 $\left[\begin{array}{c} {}^{60}\text{Co添加量} \\ 0.364 \pm \\ 0.008\text{Bq} \end{array} \right]$ (Bq)	E	$0.331 \pm 0.009^{*3}$	*3. 溶媒抽出-イオン交換分離-電着-ピコβ
		E	$0.345 \pm 0.010^{*3}$	*4. イオン交換分離(HCl-THF)-電着-LBC
		F	$0.34 \pm 0.01^{*4}$	
	いか (内蔵) (Bq/kg生)	E	$0.400 \pm 0.010^{*3}$	*5. 溶媒抽出-イオン交換分離-電着-LBC
F		$0.392 \pm 0.011^{*4}$	*6. 溶媒抽出-LSC	
E		$0.422 \pm 0.015^{*5}$	*7. 溶媒抽出-イオン交換分離-Ge(Li)	
F		$0.34 \pm 0.01^{*6}$	*8. 溶媒抽出-イオン交換分離-電着-Ge(Li)	
海底土 (Bq/kg乾土)		E	$19.2 \pm 0.4^{*3}$	*9. 溶媒抽出-Ge(Li)
		F	$16.3 \pm 0.4^{*4}$	
		F	$18.1 \pm 0.4^{*4}$	
		F	$19.9 \pm 0.4^{*4}$	
		F	$19.5 \pm 0.5^{*6}$	
		E	$19.6 \pm 0.5^{*7}$	
		E	$19.9 \pm 0.8^{*8}$	
		F	$17.9 \pm 0.4^{*9}$	

付録3 環境におけるコバルト-60のバックグラウンドレベル

表は一般環境で採取された試料について分析された放射性コバルトの存在量である。
(一部の海産生物および海は本マニュアルに準じた分析法がとられているが、他の試料については本マニュアルとは異なった方法によっている)

表3 環境における ^{60}Co のバックグラウンドレベル

海産生物

採取年	場 所	試 料 名	^{60}Co (Bq/kg生)	文 献
1978	小笠原東方	トビイカ (肝 臓)	$0.844 \pm 0.06 \sim 1.47 \pm 0.01$	(1)
"	"	アカイカ (肝 臓)	0.962 ± 0.09	
"	鳥 島 海 域	キンメダイ (血合肉)	0.13 ± 0.02	
1979	三 陸 沖	カ ツ オ (肝 臓)	0.10 ± 0.02	(2)
1980	日 本 近 海	イ カ (内 蔵)	0.035 ± 0.006	
"	"	"	0.041 ± 0.006	
"	"	スルメイカ (内 蔵)	0.089 ± 0.007	
"	"	"	0.13 ± 0.009	

海底土, 湖底土, 土壌

採取年	場 所	試 料 名	^{60}Co (Bq/kg乾土)	文 献
1970	長野県木崎湖	湖 底 土	0.507 ± 0.048	(3)
1974	長野県諏訪湖	"	0.11 ± 0.01	
1978	福井県北潟湖	"	0.21 ± 0.01	
"	福 井 県 冠 山	土 壌	0.91 ± 0.13	(4)
1981	日本近海沿岸	海 底 土	$0.00 \pm 0.01 \sim 0.28 \pm 0.01$	

(1) 吉田勝彦：第23回環境放射能調査研究成果論文抄録集 p 68 (昭和55年度) 科学技術庁

(2) 深津弘子, 中山一成, 今沢良章, 虻川成司, 樋口英雄：同上 p 103

(昭和55年度) 科学技術庁

(3) 高山裕美, 吉岡満夫, 北川真治：第24回環境放射能調査研究成果論文抄録集 p 63

(昭和56年度) 科学技術庁

(4) 宮本哲司, ニツ町悟, 三宅武治, 鈴木哲哉：同上 p 111 (昭和56年度) 科学技術庁

付録4 参 考 文 献

総 説

- (1) L. C. Bate, G. W. Ledicotte :
“The Radiochemistry of Cobalt” NAS-NS 3041, U. S. AEC(1961)
- (2) A. Preston, J. W. R. Dutton :
“Reference Method Marine Radioactivity Studies.”
Technical Report Series No. 188, IAEA, Vinna (1977) p. 223
Review of Methods for the Determination of selected Cobalt Nuclides in
Marine Materials.
- (3) 坂東昭次 : Radioisotopes, 32, 297(1983)
環境試料中の放射性コバルトの分析

試料の分解処理

- (4) T. T. Gorsuch : Analyst, 84, 135(1959)
Radiochemical Investigations on the Recovery for Analysis of Trace
Elements in Organic and Biological Materials.
- (5) R. Nakamura, Y. Suzuki, E. Kawachi, T. Ueda : J. Radiat. Res., 13, 149 (1972)
The Loss of Radionuclides in Marine Organisms during Thermal
Decomposition.
- (6) 杉村行勇 : ぶんせき, No.3, 148 (1981)
海水中の溶存元素の状態分布
- (7) 野中信博, 樋口英雄, 浜口 博, 戸村健児 : 分化, 30, 599 (1981)
植物試料の乾式灰化に伴う元素の損失
- (8) 佐々木将博, 近藤裕一, 木村捷二郎 : Radioisotopes, 32, 234 (1983)
アミノ酸添加によって生成する海水中の ^{60}Co 有機錯体と化学分離のための前処
置

分離・精製

- (9) K. A. Kraus, F. Nelson : Peaceful Use of Atomic Energy.

Proceedings of the International Conference in Geneva. Vol. 7, P. 113
(1955)

Anion Exchange Studies of the Fission Products.

- (10) D. Salzer, T.R. Sweet: Anal. Chem., 30, 1632 (1958)
Cathodic Electrodeposition Methods for Cobalt.
- (11) J. Korkish, S.S. Ahluwalia : Anal. Chim. Acta, 34, 308 (1966)
Separation of Large Amounts of Iron(III) from Cobalt, Nickel and
Aluminium by Combined Ion Exchange-Solvent Extraction.
- (12) J. Korkish, H. Gross : Separ. Sci., 2, 169 (1967)
Selective Cation-Exchange Separation of Cobalt in Hydrochloric Acid-
Acetone Solutions.
- (13) J. Korkish, S.S. Ahluwalia : Talanta, 14, 155 (1967)
Cation-Exchange Behaviour of Several Elements in Hydrochloric Acid-
Organic Solvent Media.
- (14) K. Motojima, S. Bando, N. Tamura : Talanta, 14, 1179 (1967)
Determination of Radioactive Cobalt in Reactor Coolant Water by
Solvent Extraction.
- (15) 亀谷勝昭, 池淵秀治, 武岡育子, 浦久保五郎 : 衛生化学, 20, 107 (1974)
海産生物中の放射性CoおよびFeのイオン交換分離および電着の併用による分析

環境試料の分析

- (16) H.V. Weiss, W.H. Shipman : Science, 125, 695 (1957)
Biological Concentration by Killer Clams of Cobalt-60 from
Radioactive Fallout.
- (17) A.L. Boni: Anal. Chem., 32, 599 (1960)
Quantitative Analysis of Radionuclide in Process and Environmental
Samples.
- (18) R.B. Hahn, D.L. Smith : Talanta, 7, 291 (1961)
Determination of Radioactive Cobalt in Mixtures of Radionuclides.
- (19) S. Kawamura, M. Izawa, T. Maruyama, E. Tanaka, M. Hashizume : Health Phys.

13, 801 (1967)

Determination of ^{60}Co to Co Ratio for the Estimation of Fast Neutron
Dose from the Atomic Bombs in Hiroshima and Nagasaki.

(20) 科学技術庁：放射能測定法シリーズ5「放射性コバルト分析法」（昭和49年）

(21) N. Ikeda, S. Abe, R. Seki : Radioisotopes, 24, 857 (1975)

A Rapid Radiochemical Method for Determination of ^{60}Co in En-
vironmental Samples.

(22) K. Nakamura, Y. Nagaya : J. Oceanogr. Soc. Japan, 31, 145 (1975)

Dispersion and Accumulation of Radionuclides in Sediment of
Urazako Bay (I).

(23) 佐藤兼章, 虻川成司, 樋口英雄, 坂東昭次, 浜口 博 : Radioisotopes, 28, 285

(1979) 海産生物中放射性および安定コバルトの定量

(24) 深津弘子, 中山一成, 今沢良章, 虻川成司, 樋口英雄 : Radioisotopes, 31, 16

(1982) 海産生物中の放射性コバルトと安定コバルト

一回遊性生物について, 定着性生物について—

(25) C. D. Jennings, T. M. Beasley : Talanta, 29, 871 (1982)

Radiochemical Determination of Cobalt-60 in Environmental Samples.

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

放射能コバルト分析法(1訂)

平成 2年 7月 1日 第1刷 発行
平成 5年 1月 11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