

トリチウム分析法

平成14年改訂

文 部 科 学 省

科学技術・学術政策局

原子力安全課防災環境対策室

目 次

序論	1
第1章 水試料	3
1.1 試料採取	3
1.1.1 採取地点及び採取頻度	3
1.1.2 試料採取時の注意点	3
1.2 試料採取法	4
1.3 試料水の精製	4
1.3.1 常圧蒸留法	4
1.3.2 減圧蒸留法	8
第2章 大気試料	11
2.1 試料採取	11
2.1.1 採取地点及び採取頻度	11
2.1.2 試料採取時の注意点	11
2.2 試料採取法	12
2.2.1 モレキュラーシーブを用いる方法	12
2.2.2 シリカゲルを用いる方法	15
2.2.3 除湿器を用いる方法	16
2.3 試料水の精製	17
2.3.1 常圧蒸留法	17
2.3.2 減圧蒸留法	17
第3章 生物試料	27
3.1 試料採取	27
3.1.1 採取地点及び採取頻度	27
3.1.2 試料採取時の注意点	27
3.2 凍結乾燥法による自由水の回収	29
3.3 燃焼生成水の回収	31
3.3.1 燃焼法	31
3.3.2 迅速燃焼法	34
3.4 試料水の精製	38
3.4.1 湿式分解（還流）	38
3.4.2 還流済み試料の蒸留	39
第4章 測定	43
4.1 測定試料の調製	43
4.2 バックグラウンド試料の調製	45
4.3 クエンチング補正曲線作成用標準試料の調製	46

4.3.1	調製方法	46
4.4	液体シンチレーションカウンタの測定条件の設定と測定	49
4.4.1	測定条件の設定	49
4.4.1.1	性能指数 (FOM) に基づく測定条件の設定	49
4.4.1.2	外部標準チャンネル比測定条件の設定	53
4.4.1.3	クエンチング補正曲線の作成	55
4.4.2	測定	57
4.4.2.1	試料の測定	57
4.4.2.2	測定上の注意点	57
4.4.2.3	データの棄却検定	59
4.4.3	放射能濃度の計算	65
4.4.3.1	トリチウム濃度の計算	65
4.4.3.2	検出下限値	68
 (参考) 電解濃縮法		
[参考1]	金属電極を用いた電解濃縮法	70
[参考2]	固体高分子電解質を用いた電解濃縮法	80
 (解説)		
[解説1]	大気中トリチウム分析法に関する検討結果	88
[解説2]	生物試料中組織自由水の精製法に関する検討結果	90
[解説3]	有機結合型トリチウム分析法に関する検討結果	93
[解説4]	金属電極を用いた電解濃縮法に関する検討結果	94
[解説5]	金属電極を用いた電解濃縮法における 電解液調製の際に生じる誤差	98
[解説6]	固体高分子電解質を用いた電解濃縮法に関する検討結果	99
[解説7]	市販乳化シンチレータ及び測定バイアル に関する調査及び検討結果	100
[解説8]	環境中のトリチウム濃度レベルに関する調査結果	106
 (付録)		
[付録1]	分析法の流れ図	116
[付録2]	クロスチェックの結果	119
(参考文献)		121

序 論

本マニュアルは、原子力発電所、核燃料再処理工場等の原子力施設周辺における環境モニタリングのためのトリチウム分析法について定めたものであり、トリチウム分析に係る試薬・測定機器等が近年改良され、それらの種類も多様化していることに伴い、昭和52年に制定された「トリチウム分析法」を改訂したものである。

今回の改訂にあたっては、最近のモニタリングで対象とされている大気及び生物試料の分析法について、従来より詳細に記載した。また、液体シンチレーションカウンタや液体シンチレータの進歩も著しいことから、従来の分析法の一部を修正し、それらに対応した分析法を記載した。

トリチウムは、半減期12.33年、 β 線最大エネルギー18.6keVの純 β 線放出核種であり、その発生源は(1)宇宙線、(2)核爆発実験、(3)原子力施設、の3群に大別できる。環境に存在するトリチウムはこの三つの発生源からの和である。現在の環境中のトリチウムは主として、宇宙線および核爆発実験によるものであり、その殆どは水の形で存在する。気象学的、地理学的な理由から地球上の分布は一様でない。一般にトリチウム濃度は、河川水より海水の方が低く、沿岸水、遠海水、深海水の順に低くなる傾向がある。そのため、本マニュアルではモニタリング対象試料として、(1)陸水(河川水、湖沼水、井戸水、降水など)、(2)二次冷却用の取水口、排水口付近の海水及び(3)飲料水を想定している。

トリチウムは人体の主要構成元素の一つである水素の同位体であるため、代謝挙動が異なる摂取時のトリチウムの化学形が被ばく線量評価上重要となる。呼吸(吸入)、皮膚(吸収)、飲食物(摂取)の三つの経路を通じてトリチウムが体内に取り込まれる場合、呼吸及び皮膚経路では空気中の水蒸気及び水素ガスが、飲食物では水と有機形のトリチウムがそれぞれ考慮すべき化学形となる。また、農畜産物、水産物を含む環境生態系におけるトリチウムの挙動に関する知見も必要になる。

そこで、モニタリングの目的に合わせてこれらの試料の分析に利用できるように、水試料の分析法の他、大気試料(水蒸気状および水素ガス状トリチウム)及び生物試料(組織自由水トリチウム及び有機結合型トリチウム)を対象とした分析法についても記載した。

市販の液体シンチレーションカウンタには、主に、20ml用バイアルと100mlバイアル用の2種類のタイプがある。最適条件下でのトリチウムの検出下限値は、測定時間を500分間と

すると、前者は1.3Bq/L程度であり、後者の場合は0.6Bq/L程度である。

なお、天然起源レベルのトリチウムを定量する必要がある場合には、トリチウムを濃縮する必要がある。しかし、この濃縮処理はモニタリングを目的とした分析には必ずしも必要ではないので、必須項目から外して参考資料に記載した。

巻末に、本マニュアルを作成した際に行った検討結果及び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。

第1章 水試料

水試料は、陸水（河川、湖沼池水）、飲料水（都市上水、簡易水道、地下水）、海水及び降水を対象とする。

蒸留による精製を行って測定用試料水とする。

1.1 試料採取

1.1.1 採取地点及び採取頻度

①採取地点

試料の採取地点は、測定の目的に合わせて設定するのが原則である。原子力施設周辺の環境モニタリングの観点から試料の採取地点を決定する際は、施設周辺の環境条件等を考慮するとともに、バックグラウンドデータとなりうる比較対照地点を入れることが望ましい。この場合特に考慮することは、施設周辺で供給されている飲料水の原水を採り忘れることのないようにすることである。

②採取頻度

試料の採取頻度は、陸水、飲料水、海水については、年2～4回とする。但し、飲料水の原水がトリチウムによって汚染される可能性のある場合は月1回とする。

降水は降雨毎に採取し、1カ月分まとめて測定試料とする。

1.1.2 試料採取時の注意点

①採取量

採取試料量は、分析工程での損失、再分析等の保存用などを考慮し、0.5～2L程度採取する。

②試料の処理方法

採取した試料は必要に応じ、沈降法またはろ過（ろ紙5種C）して浮遊物を除去する。酸は添加しない。

③試料の保存

採取した試料は、蒸発や大気中の水蒸気の混入などがないように、試料容器（ガラス瓶等）に密栓して保存する。

④試料に関する記録

必要に応じ、下記の事項を記録し、保存する。

採取機関名、採取者名、試料名、試料番号、採取日時、採取場所、採取状況、採取方法、採取量、採取日の天候、水温、pH等

⑤トリチウム夜光時計等からの汚染

外国製夜光時計から漏洩するトリチウムにより試料水が汚染したとの報告があり、注意する必要がある。また、環境試料中のトリチウムレベルは極めて低く、原子力施設内の作業環境の試料はかなり高濃度であるのが普通である。このため、極端にレベルの異なった試料が共存する場合には低濃度試料が汚染されないように注意する必要がある。

1.2 試料採取法

水試料の採取法については、別に発行されている「環境試料採取法」によるものとする。

1.3 試料水の精製

低レベルのトリチウム濃度を精度よく把握するためには、トリチウム以外の放射性核種、塩類等を除去する必要がある。一般に、試料の精製には、常圧蒸留法、減圧蒸留法等の蒸留法が用いられている。

蒸留の目的は、以下のとおりである。

- ①計測時の妨害を最小にするための脱塩処理
- ②不純物放射性核種との分離
- ③夾雑有機物との分離

なお、参考資料に記載の電解濃縮の前後においても、蒸留を必要とするが、電解前の蒸留には上記の目的のほか、試料間の電解条件を一定に維持するための脱塩処理、電解後の蒸留には添加電解質の除去の目的がある。

1.3.1 常圧蒸留法

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。

・理科学器材

ナス型フラスコ (100ml)

蒸留水受け (コック及び100ml目盛り付き)

冷却管（リービッヒ型）

連結管

マントルヒータ（100W）

電圧調節器（「スライダック」の商品名で市販されている。なお、マントルヒータに組み込まれている場合は不要である。）

蒸留装置の外観を図1-1に示す。

電気伝導率計：コンパクト導電率計B-173（堀場製作所）相当品

・試薬

過酸化ナトリウム（ Na_2O_2 ）：顆粒状（純度95%以上）

過マンガン酸カリウム（ KMnO_4 ）：JIS試薬特級

硝酸銀溶液（ AgNO_3 ）：硝酸銀1gを0.1M硝酸100mlに溶解する。

沸石

・操作

(1) 試料水約70mlを100mlナス型フラスコに取り、過酸化ナトリウム約0.1g及び過マンガン酸カリウム約0.1gを加え溶解する。また突沸を防ぐため沸石を少々添加する。

なお、フラスコ等のガラス器具は使用前によく乾燥しておくこと。

過酸化ナトリウム及び過マンガン酸カリウムは、試料水中の有機物を分解するため添加する。なお、試料水中の有機物、塩の妨害がない場合は、無添加でもよい。

(2) 蒸留装置を組み立て、冷却水が流れていることを確認し、マントルヒータに通電し、温度を徐々に上げる。

(3) 蒸留水は、100mlナス型フラスコに受け、試料が乾固するか、あるいは乾固寸前になるまで蒸留する。この際、試料の突沸に注意する。

(4) (3)で得られた蒸留水数mlをビーカーに取り、硝酸銀溶液を滴下し、白色沈殿（ AgCl 等のハロゲン化銀）の生成の有無を確認する。白濁した場合には、(3)で得られた蒸留水を(1)から(3)に従い再度蒸留する。

または、電気伝導率計を用いて電気伝導率を測定し、 $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度以下（市販の純水製造装置で造られる純水の純度と同程度）であることを確認する。

(5)得られた蒸留水は、ガラス容器に密栓して保存する*。

*：外国製夜光時計から漏洩するトリチウムにより試料水が汚染したとの報告があり、試料採取時と同様、蒸留操作においても注意する必要がある。

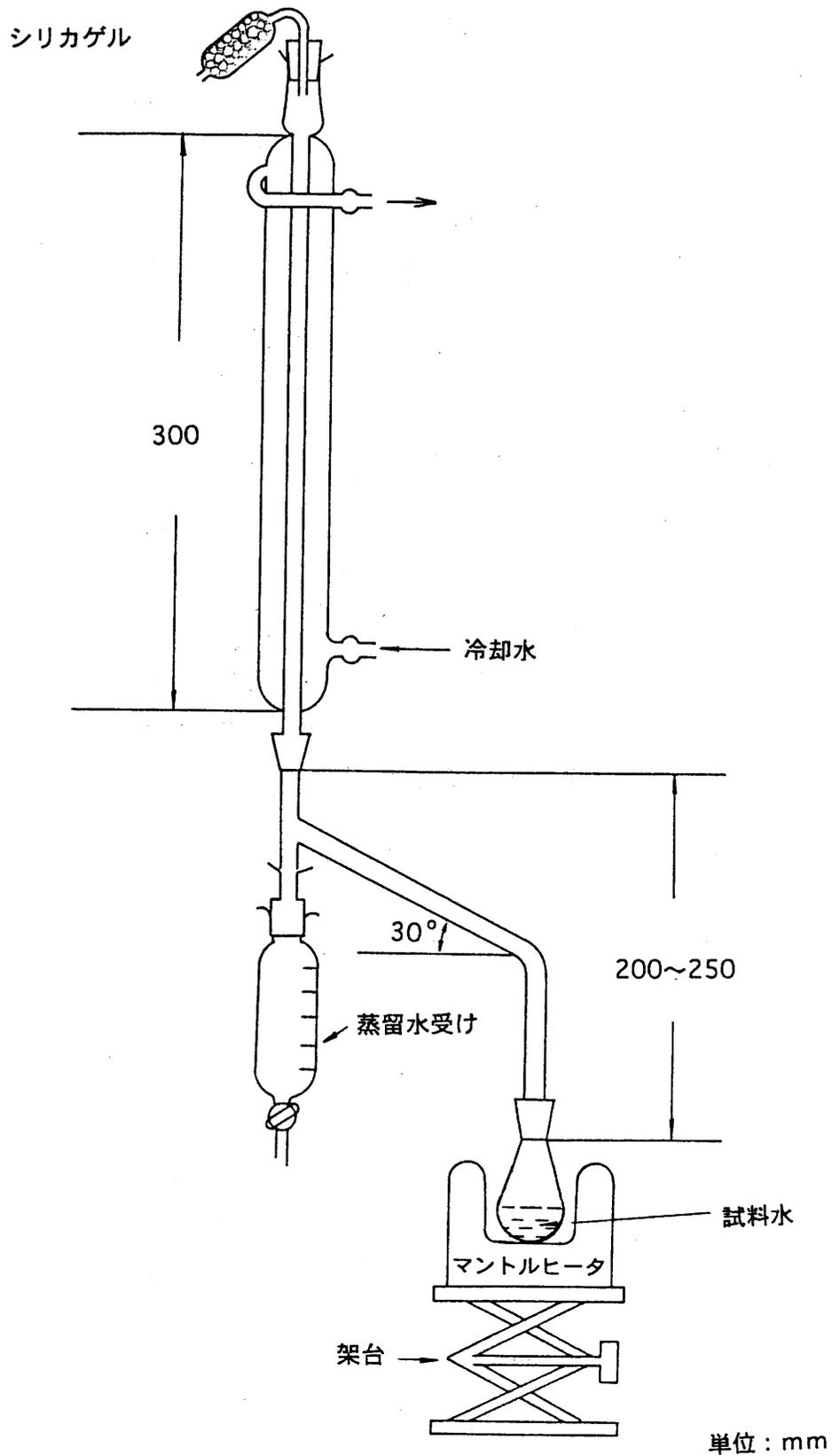


図1-1 蒸留装置の例

1.3.2 減圧蒸留法

この項において、次の理科学器材及び試薬が必要である。

・理科学器材

ナス型フラスコ (1000ml)

丸底フラスコ (1000ml)

筒型蒸留管

ロータリーエバポレータ

ウォーターバス

アスピレータ (または、ダイヤフラム型真空ポンプでもよい。)

蒸留装置の外観を図1-2に示す。

導電率計：コンパクト導電率計B-173 (堀場製作所) 相当品

・試薬

過酸化ナトリウム (Na_2O_2) : 顆粒状 (純度95%以上)

過マンガン酸カリウム (KMnO_4) : JIS試薬特級

硝酸銀溶液 (AgNO_3) : 硝酸銀1gを0.1M硝酸100mlに溶解する。

・操作

(1) 試料水約70~100mlをナス型フラスコに取り、過酸化ナトリウム約0.1g及び過マンガン酸カリウム約0.1gを加え溶解する。なお、沸石は加えてはならない。

なお、フラスコ等のガラス器具は使用前によく乾燥しておくこと。

過酸化ナトリウム及び過マンガン酸カリウムは、試料水中の有機物の分解等のため添加する。なお、試料水中の有機物、塩の妨害がない場合は、無添加でもよい。

(2) 蒸留装置を組み立て、冷却水が流れていることを確認し、ロータリーエバポレータのスイッチを入れ、毎分60回転程度でナス型フラスコを回転させる。

(3) アスピレータのスイッチを入れ、筒型蒸留装置が減圧状態であることを突沸防止用コックを開き確認する。

(4) 蒸留水は、丸底フラスコに受け、試料が乾固するか、あるいは乾固寸前になるまで蒸留する。この際、試料の突沸に注意する。

(5) 過マンガン酸カリウムの色が突沸防止用コックのまわりに付着していないことを確認後、コックを回し常圧状態にする。

(6) (4)で得られた蒸留水数mlをビーカーに取り、硝酸銀溶液を滴下し、白色沈殿 (AgCl 等

のハロゲン化銀)の生成の有無を確認する。白濁した場合には、(4)で得られた蒸留水を(1)から(4)に従い再度蒸留する。

または、電気伝導率計を用いて電気伝導率を測定し、 $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度以下(市販の純水製造装置で造られる純水の純度と同程度)であることを確認する。

(7)得られた蒸留水は、ガラス容器に密栓して保存する*。

* : 外国製夜光時計から漏洩するトリチウムにより試料水が汚染したとの報告があり、試料採取時と同様、蒸留操作においても注意する必要がある。

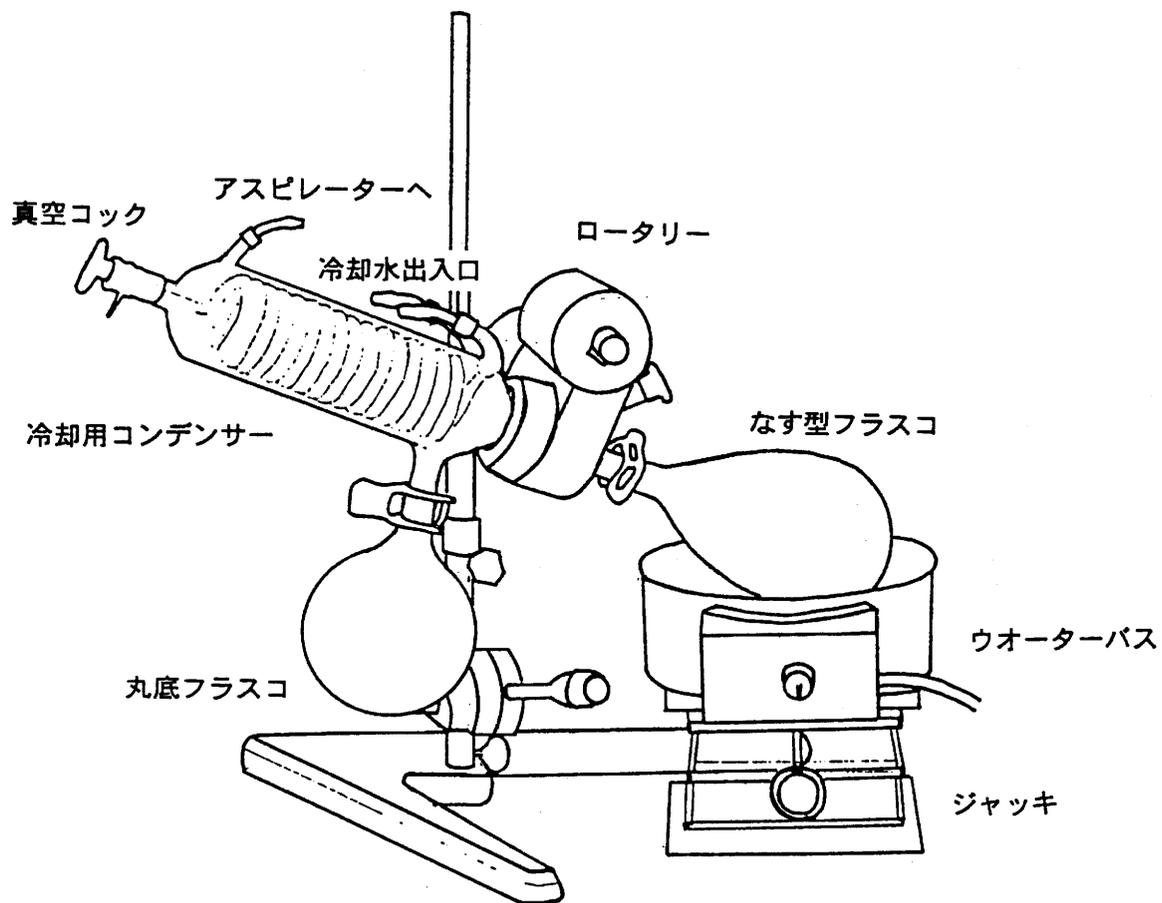


図1-2 減圧蒸留装置の例

第2章 大気試料

大気中に存在するトリチウムは、水蒸気状（HTO）、水素ガス状（HT）及び有機トリチウム状（CH₃Tなど）のものに大別されるが、大気試料は、水蒸気状（HTO）及び水素ガス状（HT）トリチウムを対象とする。但し、被ばく線量評価上HTOがより重要であり必ずしもHTを併せてモニタリングする必要はない。これらのトリチウムは、化学的性質が異なることから、捕集に際してはそれぞれの性質に適した捕集方法を用いる。

HTOの捕集方法は、（1）モレキュラーシーブによる吸湿法：吸湿能力及び相対湿度の変動に対する吸着量が安定している、（2）シリカゲルによる吸湿法：捕集精度が少し悪いものの吸湿能力が変色により一目で分かる、あるいは（3）除湿器を用いる方法：捕集精度がかなり悪いものの簡便、がある。

また、HTの捕集法は、前段でモレキュラーシーブを通してHTOを除いた乾燥空気に、無トリチウム水素ガスを担体として加えたのち、パラジウム酸化触媒を通して水に変換し、得られた水をモレキュラーシーブに捕集する方法を用いる。

それぞれのカラムに水の形で捕集されたHTOおよびHTを回収するため、カラムを電気炉で加熱して捕集水を焼き出し、コールドトラップ法により水分を回収したのち、蒸留精製を行って測定用試料水とする。

2.1 試料採取

2.1.1 採取地点及び採取頻度

①採取地点

試料の採取地点は、調査目的に合わせて設定するのが原則である。原子力施設周辺の環境モニタリングの観点から試料の採取地点を決定する際は、施設周辺の環境条件等を考慮するとともに、バックグラウンドデータとなりうる比較対照地点を入れることが望ましい。

②採取頻度

試料の採取頻度は連続とする。連続採取の場合、採取期間は1～2週間程度とする。

2.1.2 試料採取時の注意点

①採取量

季節により大気中の水蒸気量（夏季に高く、冬季に低い）に違いがあるが、測定に供する試料水量として40～50mlを確保するためには、分析工程での損失を考慮して、少なくとも70ml以上採取できるよう、捕集流量または捕集時間（期間）を決めなければならない。

なお、上記採取量は、測定容器として100mlバイアルの使用を前提としたものであり、20mlバイアルを使用する場合には、さらに少量でもよい。

②試料の保存

採取した試料は、蒸発や大気中の水蒸気の混入などがないように、試料容器（ガラス瓶等）に密栓して保存する。酸は添加しない。

③試料に関する記録

必要に応じ、下記の事項を記録し、保存する。

採取機関名、採取者名、試料名、試料番号、採取開始・終了日時、採取場所、採取状況、採取方法、水及び空気捕集量、採取日の天候、気温、湿度等。

④トリチウム夜光時計等からの汚染

外国製夜光時計から漏洩するトリチウムにより試料水が汚染したとの報告があり、注意する必要がある。また、環境試料中のトリチウムレベルは極めて低く、原子力施設内の作業環境の試料はかなり高濃度であるのが普通である。このため、極端にレベルの異なった試料が共存する場合には低濃度試料が汚染されないように注意する必要がある。

2.2 試料採取法

2.2.1 モレキュラーシーブを用いる方法

吸湿剤としてモレキュラーシーブを用い、大気中の水蒸気状トリチウムと水素ガス状トリチウムを化学形毎に分別捕集する方法である。

この項において、次の装置、理化学器材および試薬・ガスが必要である。

・装置

大気中トリチウム捕集装置（図2-1）

管状炉（図2-2）

・理化学器材

ガラスカラム（モレキュラーシーブ用）（図2-3）

ガラスカラム（パラジウム触媒用）

電解セル（ニッケル電極）（図2-4）

カラムケース (図2-5)

ユールドトラップ (図2-6)

・試薬・ガス

パラジウム触媒 (0.5%Pdアルミナ、NEケムキャット社製ND-101相当品)

モレキュラーシーブ (3A等)

過酸化ナトリウム (Na_2O_2) : 顆粒状 (純度95%以上)

無トリチウム水 (深海水、深層地下水等のトリチウムレベルの極めて低い水を用いる。

なお、使用する無トリチウム水は、電解濃縮法等により予め精密分析し、検出下限レベル (60~70mBq/L) 以下であることを確認しておく必要がある (4.2参照)。

窒素ガス (純度99.999%)

・操作

(1) ガラスカラム (図2-3) にモレキュラーシーブ約400 gを入れたものを、1採取点につき4本ずつ用意する (以下、モレキュラーシーブカラムと記す)。

同様にガラスカラムにパラジウム触媒約500 gを入れたものを、1採取点につき1本ずつ用意する (以下、パラジウムカラムと記す)。

なお、水素ガス状トリチウムを捕集しない場合には、モレキュラーシーブカラムを2本用意し、パラジウムカラム及び電解セルを準備する必要はない。

(2) モレキュラーシーブカラムは、残留する水分を除去するため、図2-2に示す要領で窒素ガスを200ml/分で流しながら管状炉 (400℃) で4時間以上空焼きする。

パラジウムカラムについては、窒素ガスを200ml/分で流しながら電気炉 (180~200℃) で3時間以上空焼きする。

(3) よく乾燥した電解セルに無トリチウム水150 gを入れ、電解質として過酸化ナトリウム1~1.5 gを加えたものを用意する。

(4) 用意したカラム及びセルは、図2-7「トリチウム捕集装置系統図」の矢印の順に名称を記し、重量を測定し図2-8「トリチウム採取記録用紙」に記録した後、カラムケースにセットする (設置時重量)。

(5) カラムケースを捕集装置本体 (図2-1) に組み込み接続する。

(6) 積算流量計の値を記録する (設置時積算流量)。

(7) ポンプのスイッチをONにする。この時刻を記録する (開始時刻)。

- (8) サンプル流量は季節によって大きく異なるが、大気中の絶対湿度から、捕集量が60～80 g 位になるように流量を設定する（設定した流量はメモしておく）。
- (9) 電解セルに加える電流は1.3～1.5 A 位に設定する（設定した電流はメモしておく）。
- (10) 一定期間（1～2週間程度）連続運転する。
- (11) 設定した流量及び電流が変動していないか、毎日定期的にチェックする。
- (12) ポンプスイッチをOFFにする。この時刻を記録する（回収時刻）。
- (13) 積算流量計の値を記録する（回収時積算流量）。
- (14) カラムケースを持ち帰り、カラム及びセルの重量を測定し、記録する（回収時重量）。
- (15) モレキュラーシーブカラム及びパラジウムカラムは、操作(2)の条件により図2-6に示す装置で捕集水分を焼き出しする。

カラムから焼き出される水分は、コールドトラップで回収する。

- (16) HTOカラムM1、M2（モレキュラーシーブカラム）から回収された水は、合わせて1試料とする。また、パラジウムカラムとHTカラム（モレキュラーシーブカラム）から回収された水も合わせて1試料とする。前者を水蒸気状、後者を水素ガス状トリチウム測定用試料水とする。
- (17) 各カラム及び積算流量計の回収時の値から設置時の値を差し引き、重量増加分（捕集量）及びサンプル流量Qを算出する。また、電解セルの設置時重量から回収時重量を差し引き、無トリチウム水の重量減少分を算出する。
- (18) 次式により水素ガス状トリチウムのパラジウムによる酸化効率（捕集効率）を求める。

$$L = \frac{P + N}{C - D} \times 100$$

ここで、

L：酸化効率（%）

P：パラジウムカラムの重量増加分（g）

N：HTカラム（モレキュラーシーブカラム）の重量増加分（g）

C：電解セルの無トリチウム水の重量減少分（g）

D：乾燥カラム（モレキュラーシーブカラム）の重量増加分（g）

なお、酸化効率が悪くなった場合は、新しいものと交換する。

- (19) 酸化効率を記録する（酸化効率の値は、HT濃度の計算の際に用いる。）。

(20) (16)で回収した試料は、精製前の水蒸気状（HTO）及び水素ガス状（HT）トリチウム測定用試料水とする。

2.2.2 シリカゲルを用いる方法

吸湿剤としてシリカゲルを用い、大気中の水蒸気状トリチウムを捕集する方法である。

基本的な手法や手順は、モレキュラーシーブを用いた場合と同じであるが、シリカゲルはモレキュラーシーブに比べ吸湿能力が劣るため、使用するシリカゲルの量及び流量の設定に注意する必要がある。

この項において、吸湿剤として用いるシリカゲル以外に必要な装置、理化学器材及び試薬・ガスは「2.2.1 モレキュラーシーブを用いる方法」と同様である。

・操作

- (1) ガラスカラム（図2-3）にシリカゲル（1.98～2.36mm粒状、吸湿時に色が変わるもの）約500gを充填し、1採取地点につき3本用意する（以下、シリカゲルカラム）。
- (2) シリカゲルカラムは、残留する水分を除去するため、図2-2に示す要領で窒素ガスを200ml/分で流しながら管状炉（200℃）で4時間以上空焼きする。
- (3) 用意したカラムは、図2-7「トリチウム捕集装置系統図」の矢印の順に名称を記し、重量を測定する。図2-8「トリチウム採取記録用紙」に記録した後、カラムケースにセットする。（設置時重量）
- (4) カラムケースをサンプラ本体（図2-1）に組み込み接続する。
- (5) 積算流量計の値を記録する（設置時積算流量）。
- (6) ポンプのスイッチをONにする。この時刻を記録する（開始時刻）。
- (7) サンプリング流量は季節によって大きく異なる。大気中の絶対湿度から、捕集量が60～80g位になるように流量を設定する（設定した流量はメモしておく）。
- (8) 一定期間（1～2週間程度）連続運転する。
- (9) 設定した流量が変動していないか、またシリカゲルの吸湿による変色の有無を毎日定期的にチェックする。
- (10) ポンプのスイッチをOFFにする。この時刻を記録する（回収時刻）。
- (11) 積算流量計の値を記録する（回収時積算流量）。
- (12) カラムケースを持ち帰り、カラム及びセルの重量を測定し記録する（回収時重量）。
- (13) シリカゲルカラム、操作(2)の条件により図2-6に示す装置で捕集水分を焼き出す。

カラムから焼き出される水分は、コールドトラップで回収する。

(14) HTOカラムM1、M2、M3（シリカゲルカラム）から回収された水は、合わせて1試料とする。

(15) 各カラム及び積算流量計の回収時の値から設置時の値を差し引き、重量増加分（捕集量）及びサンプリング流量Qを算出する。

(16) (14)で回収した試料は、精製前の水蒸気状（HTO）トリチウム測定用試料水とする。

2.2.3 除湿器を用いる方法

大気中の水蒸気を捕集する方法としては、2.2.1及び2.2.2に示したモレキュラーシーブやシリカゲルを用いる方法の他に、除湿器、冷却器による方法、あるいは水へ空気をバブリングさせる方法がある。これらの場合は、トリチウム水の比放射能しか求まらない。大気中トリチウム濃度を算出するためには、大気中の単位体積あたりの水分量を別に求める必要がある。ここでは、市販の除湿器を用いて、大気中の水蒸気を採取する方法を示す。

この項において、次の装置、理化学器材が必要である。

・装置

除湿器：付属の排水タンクでは満水になる恐れがあるので、除湿器の排水口にホースを接続し、除湿水を連続して外のポリエチレン製容器に排出する。（図2-9）

・理化学器材

取手付きポリエチレン製容器（40～50L程度）

：容器は予め純水で十分洗浄しておく。蓋にホースを通す穴をあけておくとよい。

試料容器：容器は純水で洗浄し乾燥させておく。

ホース：長さ50cm以上準備する。

架台：除湿器を載せる台。しっかりしたものを選ぶ。

・操作

(1) 乾燥したポリエチレン製容器にホースをつなぐ。この場合、ホースが必ず先下がりとなるように勾配をつける。また、途中で折れ曲がっていないかどうかを確認する。

(2) 容器に埃が入らないように蓋をしておく。

(3) 電源を入れて、除湿器を運転する。

(4) 一定期間（1～2週間）経過後、除湿器の電源を切り、ホース内に残っている水を試料容器に移す。

(5) 予め試料容器を2～3回除湿水で洗淨する。

(6) 容器内の水を攪拌して、必要量 (0.5～2L) 採取する。この場合、試料容器に水をあふれさせて、密栓する。

但し、冬期の乾燥している時期は必要量を採取できない恐れがある。その場合は、試料容器内に残っている水を全て採取する。

(7) 試料容器に試料番号等を記入する。

(8) 残りの水は捨てる。

(9) (6) で回収した試料は、精製前の水蒸気状 (HTO) トリチウム測定用試料水とする。

2.3 試料水の精製

蒸留により試料水を精製し、トリチウム測定用試料水を得る。蒸留の目的については、第1章「1.3 試料水の精製」と同様である。

2.3.1 常圧蒸留法

この項において必要な理化学器材及び試薬は、第1章「1.3.1常圧蒸留法」と同様である。また、分析操作も同様である。

2.3.2 減圧蒸留法

この項において必要な理化学器材及び試薬は、第1章「1.3.2減圧蒸留法」と同様である。また、分析操作も同様である。

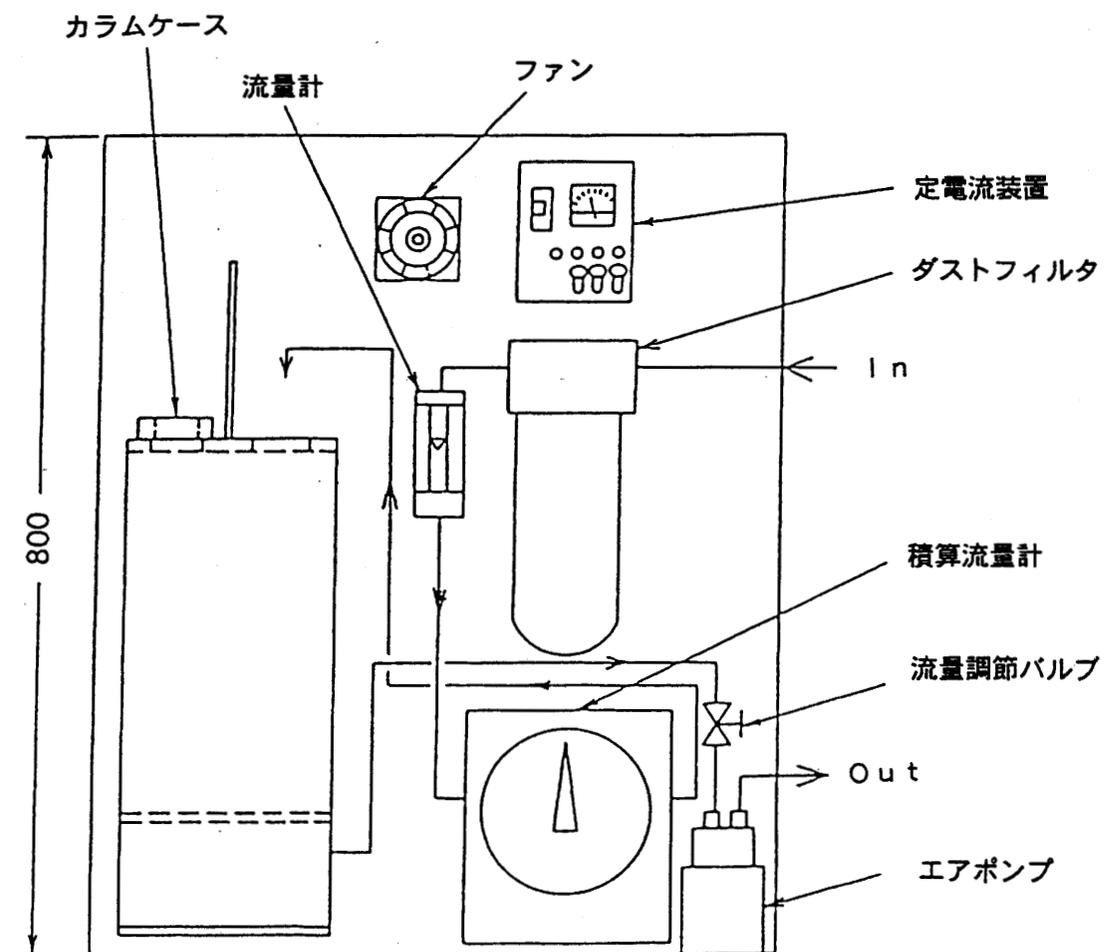
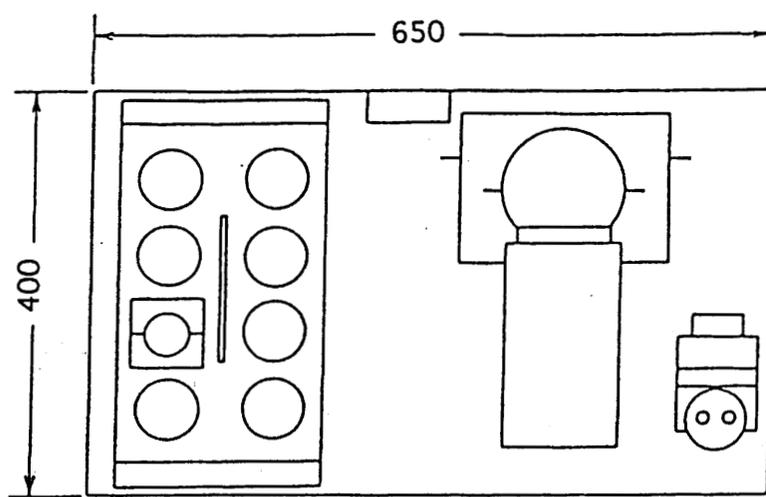


図2-1 大気中トリチウム捕集装置の例

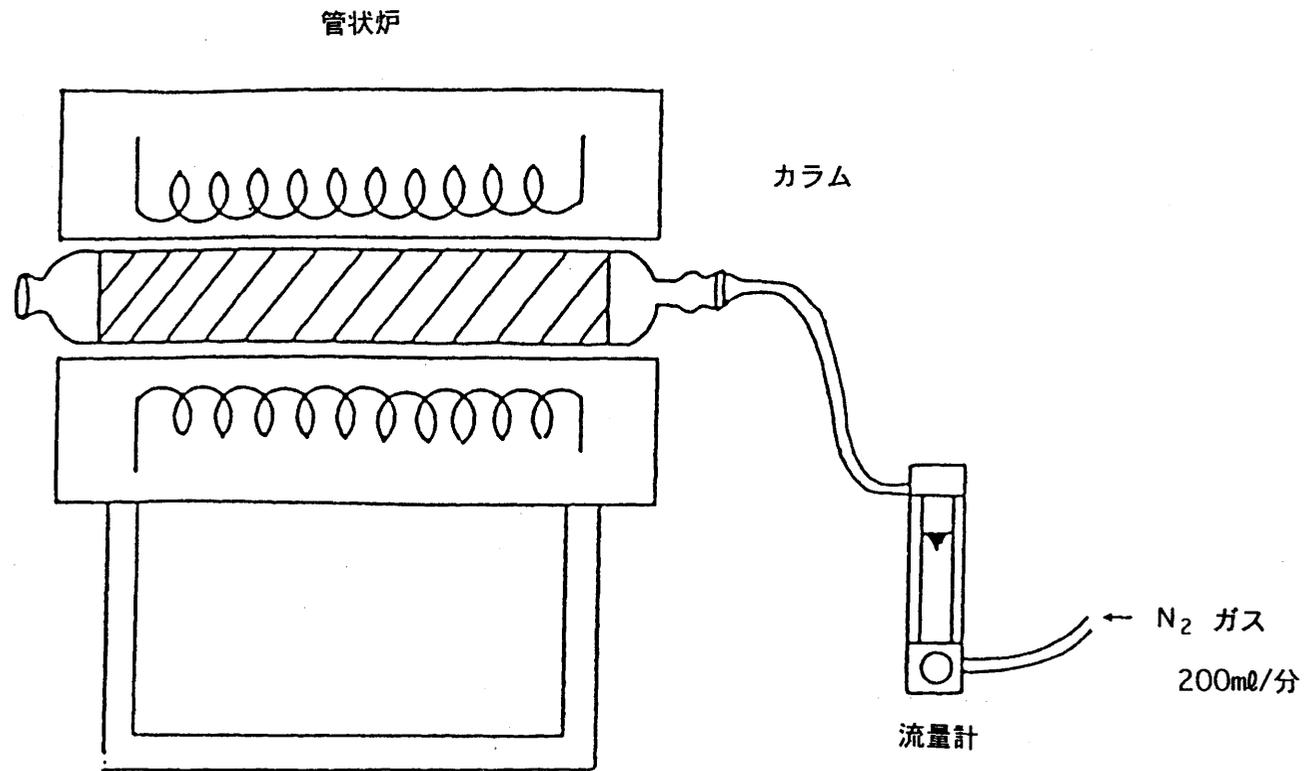


図2-2 カラムの空焼きの例

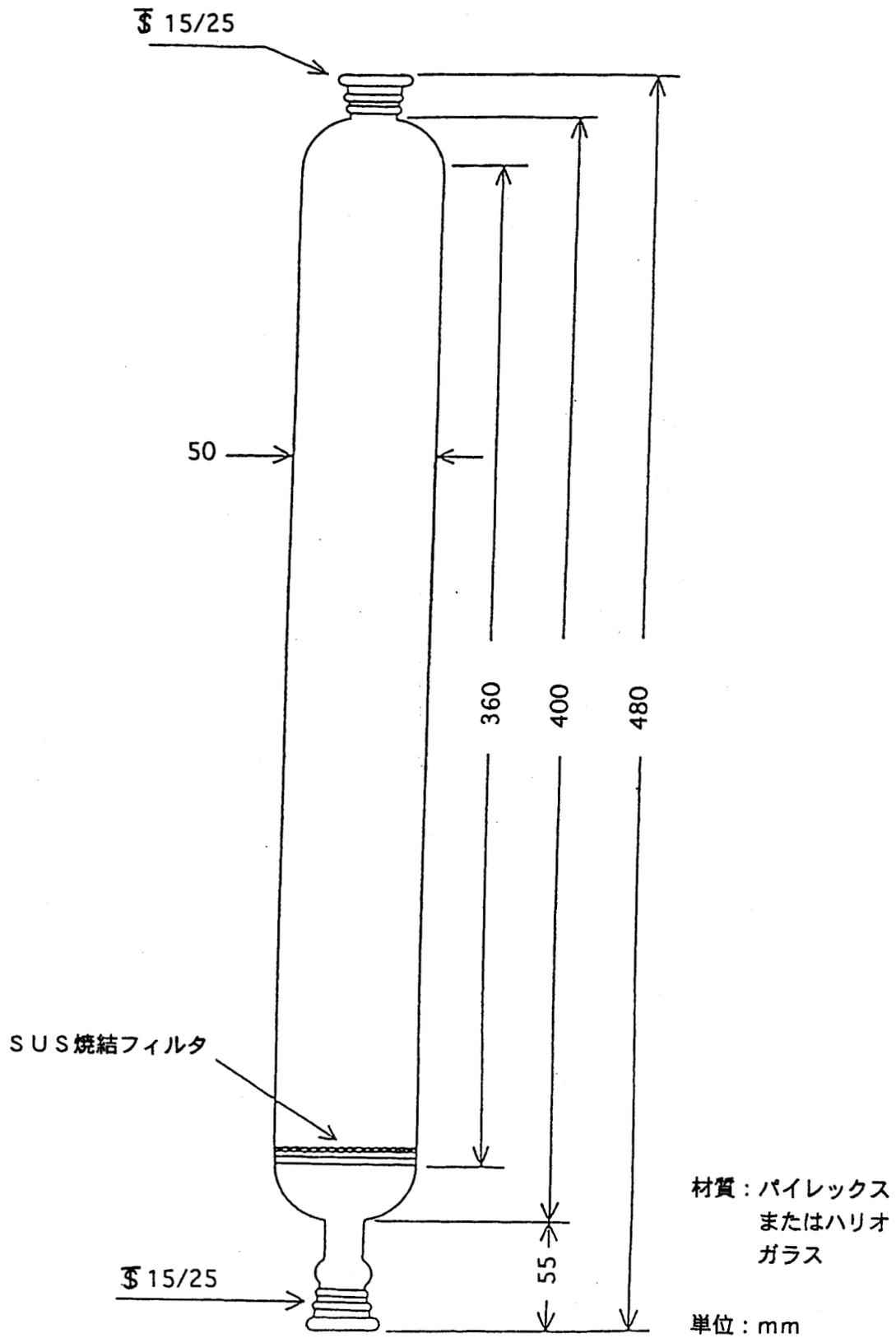


図2-3 ガラスカラムの例

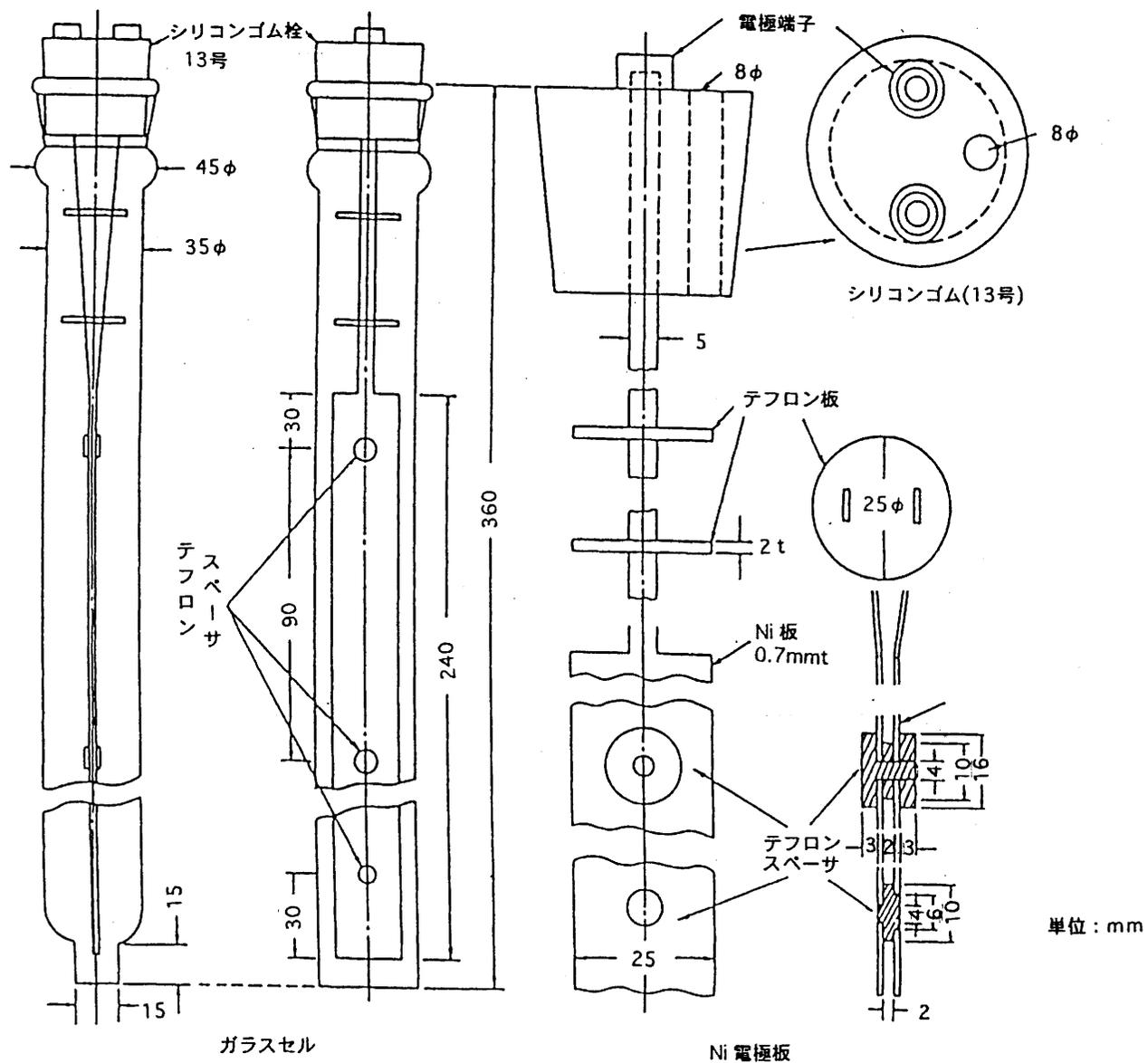
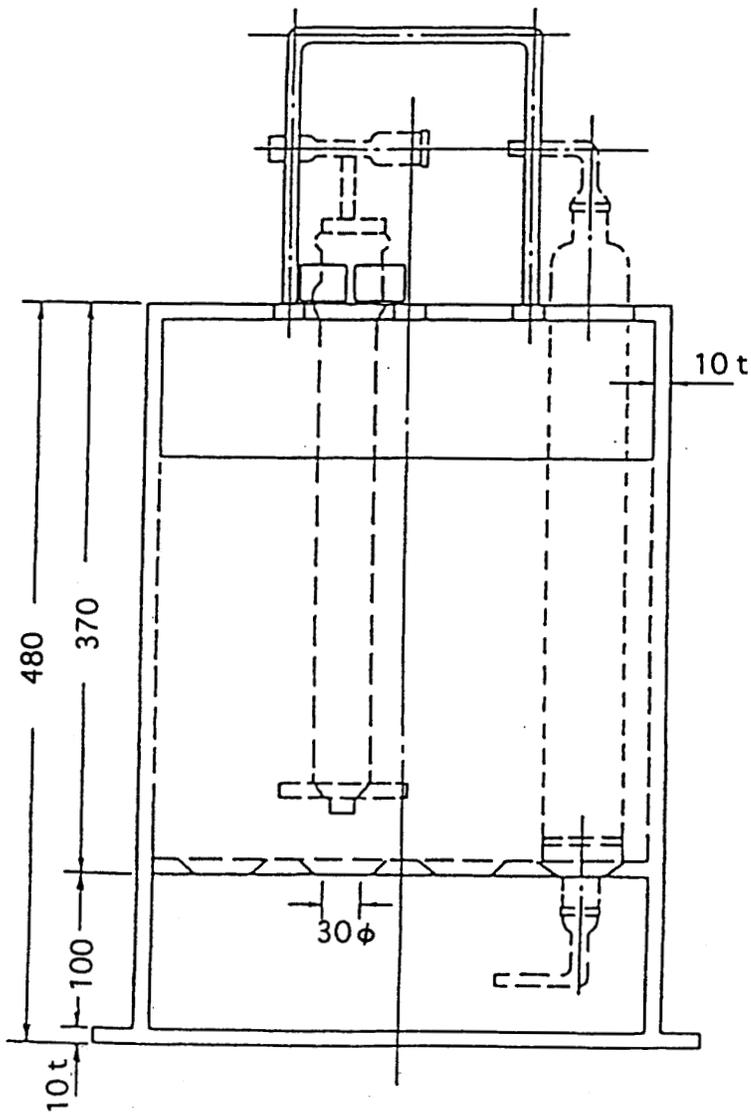
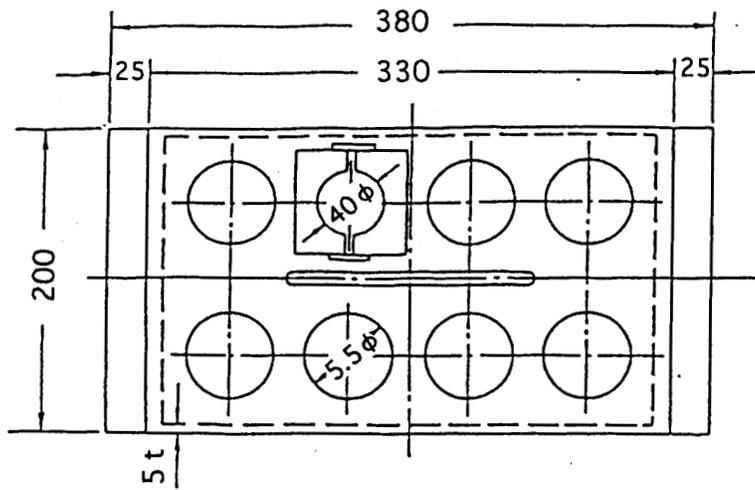


図2-4 電解セルの例



材質：透明塩ビ製
 但し、底部はグレー
 取手：SUS丸棒製
 単位：mm

図2-5 カラムケースの例

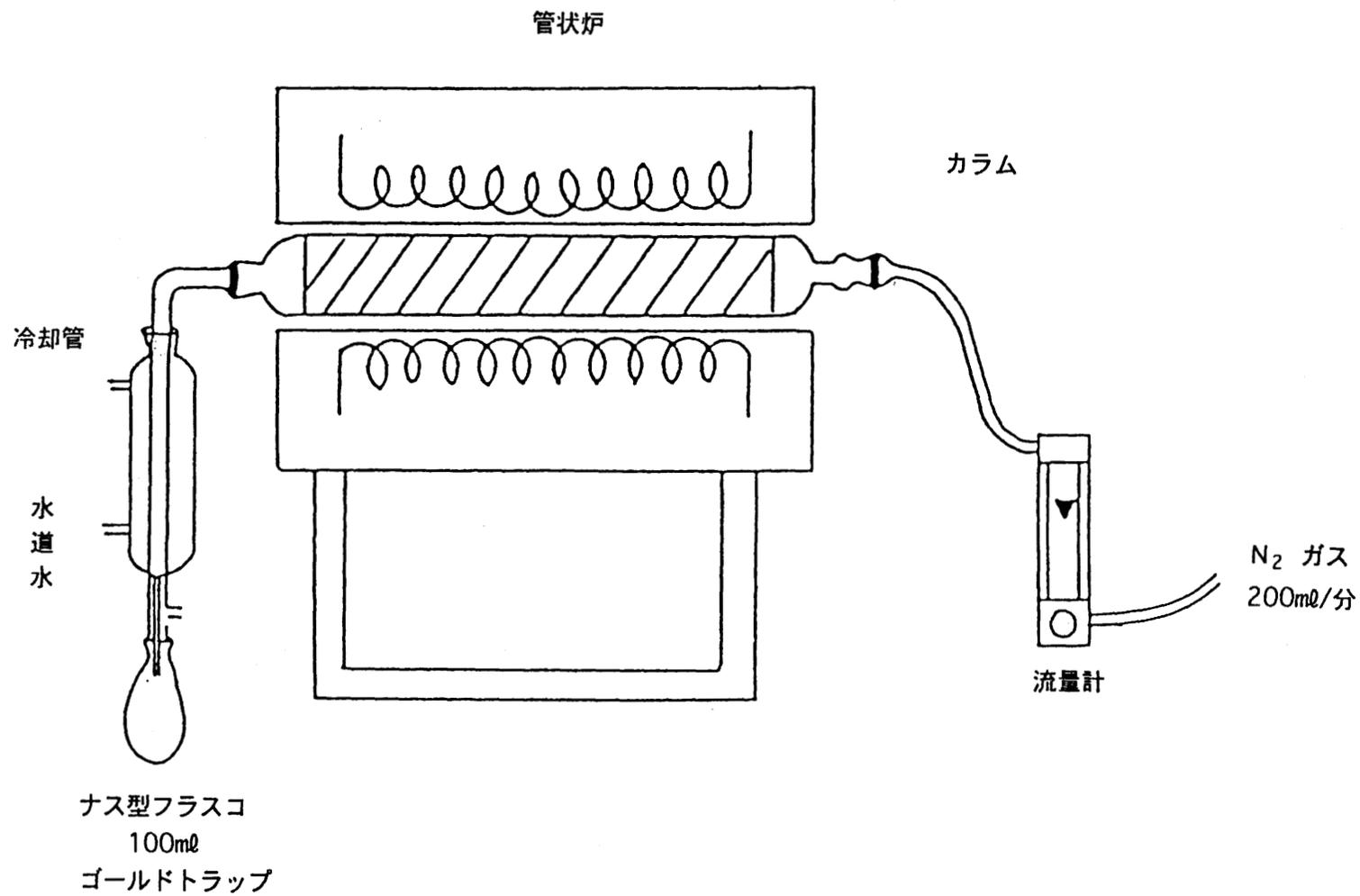


図2-6 捕集水の焼き出しの例

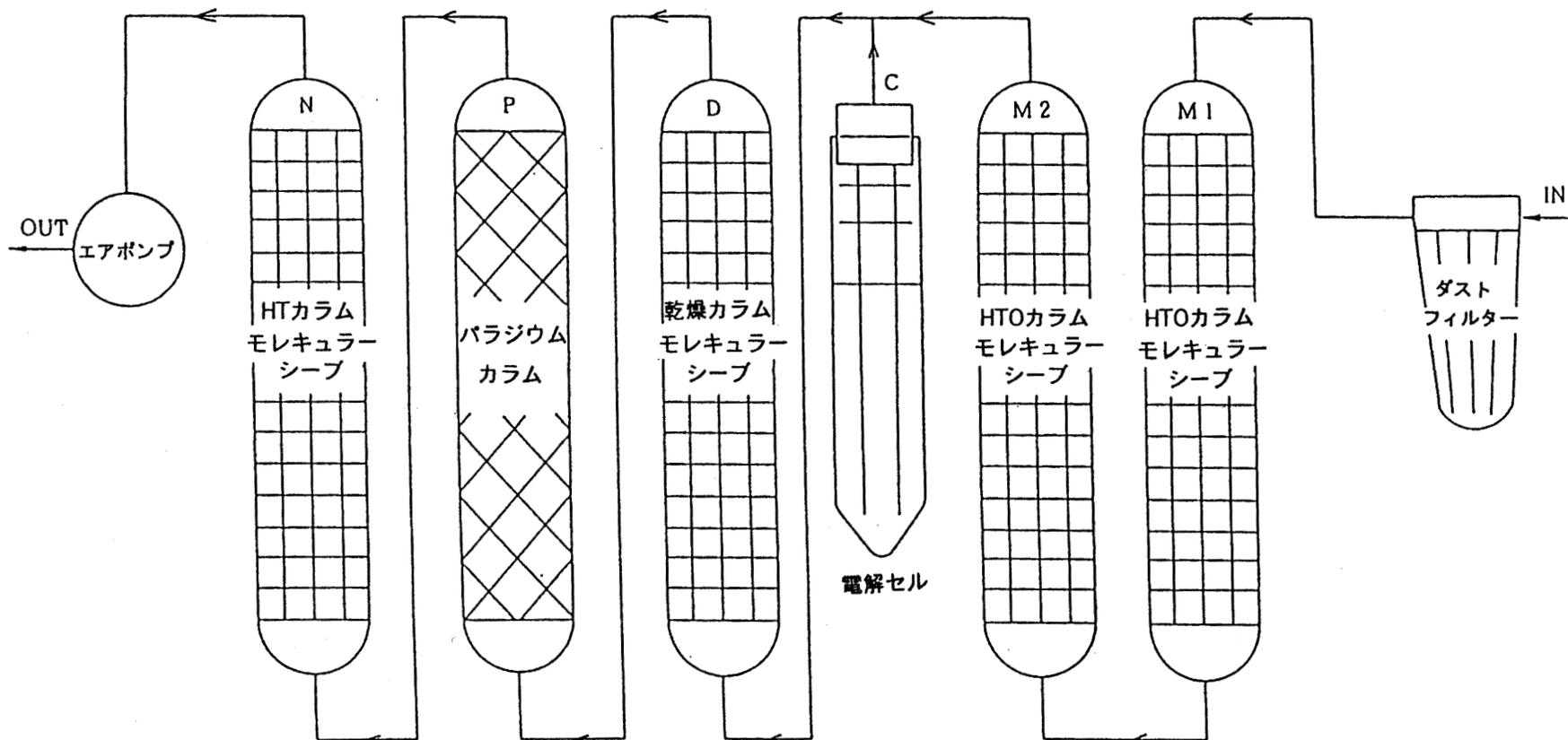


図2-7 大気中の水蒸気およびガス状トリチウム捕集装置系統図の例

1. 採取時間 :

19 年 月 日 時 分より
 19 年 月 日 時 分まで

2. 空気流量 :

回収時積算流量	<input type="text"/>	m ³				
設置時積算流量	<input type="text"/>					
正味流量A	<input type="text"/>					

△

3. 捕集量 :

	HTOカラム M1	HTOカラム M2	電解セル C	乾燥カラム D	Pdカラム P	HTカラム N1
回収時(g)	<input type="text"/>					
設定時(g)	<input type="text"/>					
捕集量(g)	<input type="text"/>					

△ △ △ △ △ △

4. 酸化効率 :

$(P + N)/(C - D) \times 100 =$ %

△

図2-8 トリチウム採取記録用紙の例

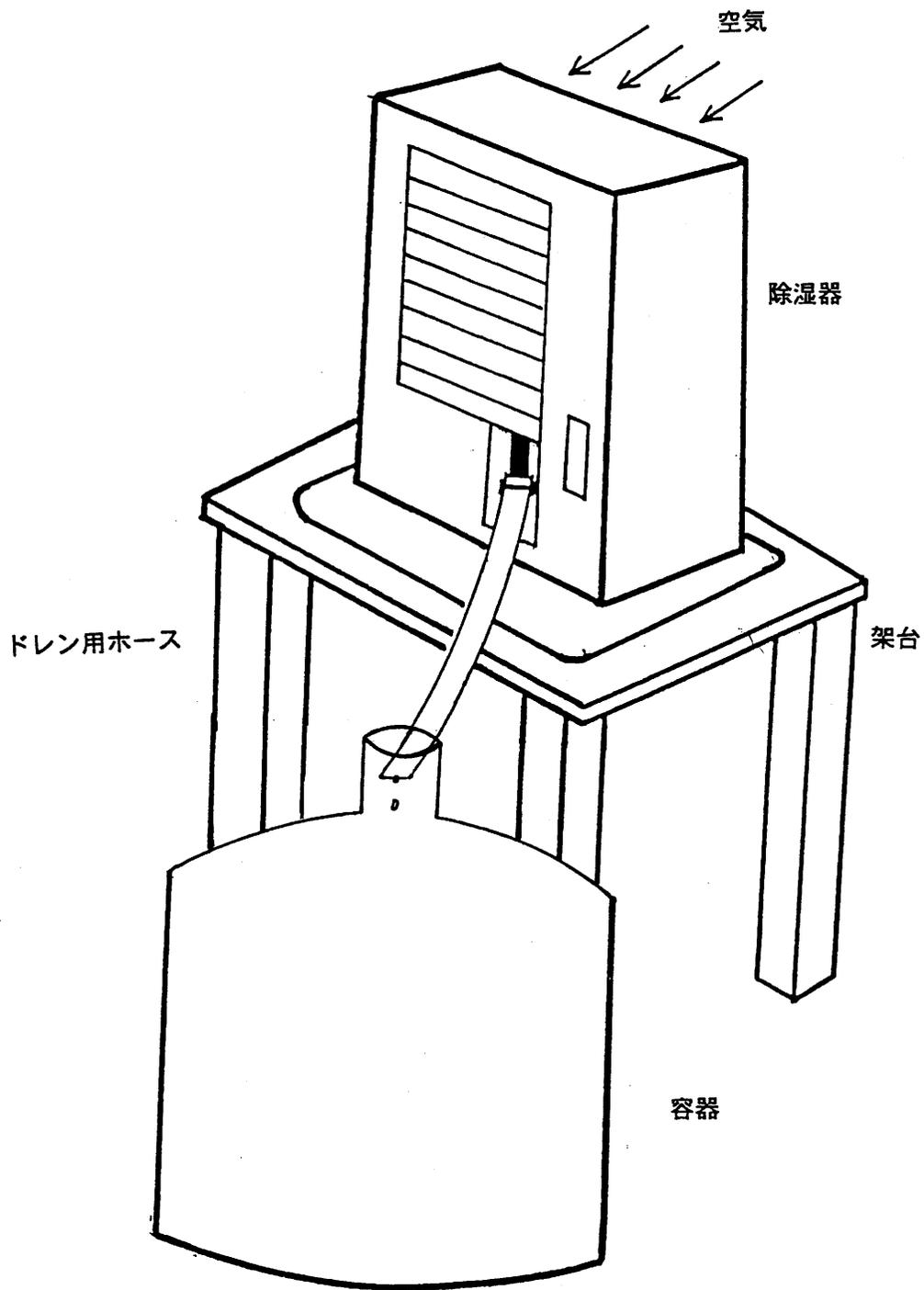


図2-9 除湿器による大気中水蒸気の採取の例

第3章 生物試料

生物試料は、精米、魚肉、松葉等を対象とし、主に組織自由水トリチウム(TFWT:Tissue Free Water Tritium)を分析する。また、有機結合型トリチウム(OBT:Organically Bound Tritium)については、必ずしも併せて分析する必要はないので、必要に応じて分析する。

組織自由水トリチウムとは、真空凍結乾燥法により回収される水に含まれているトリチウムであり、蒸留精製した後測定される。また、有機結合型トリチウムとは、前もって乾燥し、自由水を取り除いた試料を燃焼して回収される水に含まれるトリチウムであり、同様に蒸留精製した後測定される。

測定試料の調製にあたり、湿式分解－蒸留による試料水の精製が重要となる。

3.1 試料採取

3.1.1 採取地点及び採取頻度

①採取地点

試料の採取地点は、調査目的に合わせて設定するのが原則である。原子力施設周辺の環境モニタリングの観点から試料の採取地点を決定する際は、施設周辺の環境条件等を考慮するとともにバックグラウンドデータとなりうる比較対照地点を入れることが望ましい。

②採取頻度

試料の採取頻度は、年2～4回とする。

3.1.2 試料採取時の注意点

①採取量

試料採取量は、組織自由水トリチウムのみを分析する場合は、対象とする生物試料の含水率*を考慮して決める。また、有機結合型トリチウムも併せて分析する場合は、乾燥試料を燃焼して得られる燃焼生成水が乾燥重量の50～60%相当量であることから、燃焼生成水

*：生物試料中の水分量は、以下の資料に記載されている。

- ・四訂食品成分表：科学技術庁資源調査会編(1995)
- ・食品図鑑：女子栄養大学出版部

として少なくとも70ml程度得られるよう採取量を決める。

②試料の保存

生物試料（生）は、試料採取後速やかに「3.2 凍結乾燥法による自由水の回収」に示す凍結乾燥処理を行うことが望ましいが、複数の試料を同時期に採取した場合は以下の処理

(1)～(3)を行い保存する。

(1)試料全量を適当な大きさに手早く裁断する。これは、大きな塊のまま凍結してしまうと、凍結乾燥中に内部が溶けることがあるためである。

(2)生重量を測定した後、三重のビニール袋中に密封する。これは、外気中の水分が試料に付着しないようにするため及び試料中の水分が乾燥により逃げないようにするためである。

(3)採取した試料は、蒸発や大気中の水蒸気の混入などがないように冷凍保存する。

③試料に関する記録

必要に応じ、下記の事項を記録し、保存する。

採取機関名、採取者名、試料名、試料番号、採取日時、採取場所、採取状況、採取方法、採取量、採取部位、処理状況、輸送状況等。

④トリチウム夜光時計等からの汚染

作業者の腕時計に注意する必要がある。

また、環境試料中のトリチウムレベルは極めて低く、原子力施設内の作業環境の試料はかなり高濃度であるのが普通である。このため、極端にレベルの異なった試料が共存する場合には低濃度試料が汚染されないように注意する必要がある。

3.2 凍結乾燥法による自由水の回収

調査対象とする目的部位を分け取った後、冷凍庫で凍結させる。凍結した試料を真空乾燥^{*1}により水分（組織自由水）を取り出し、分析用試料とする。凍結真空乾燥機の一例を図3-1に示す。

- (1) 試料から目的部位を採取する。魚類は三枚や五枚におろし、筋肉や内臓に分割する。貝類は殻を取り除き、むき身にする。野菜類は根や芯を取り除き、皮をむいて適当な大きさに切る。松葉やよもぎなどは細断する^{*2}。
- (2) 水分を捕集するトラップ内は洗浄しておく。
- (2) あらかじめ風袋重量を測ったステンレス製の乾燥容器に入れて秤量する。生重量は風袋の重量と差し引きすることにより求める。
- (3) 乾燥容器に入った試料を冷凍庫で凍結させる。
- (4) 凍結真空乾燥機に凍結した試料の入った乾燥容器をセットし、凍結真空乾燥開始する。真空系がリークしていないか、系内の圧力に注意する。
- (5) 試料重量がほぼ恒量となるまで凍結真空乾燥を行う。例えば、約500gの試料であれば、約2週間で恒量となるが、必要に応じ乾燥中の重量の変化を毎日1回記録する。
- (6) コールドトラップに回収された氷試料のトラップ付着面を融解し、試料を採取する。
- (7) 採取した試料をあらかじめ重量を測った容器に移して重量を測定し、分析試料とする^{*3}。
- (8) 乾燥物の重量を測定し、乾燥率（%）を計算する。

*1：凍結真空乾燥とは、水分を含む物質や水溶液を急速に氷点以下の温度で凍結させ、その凍結物を水蒸気圧以下に減圧することにより水を昇華させて乾燥する方法である。低温で乾燥が行われるため、熱による分解、変質や、試料の突沸、泡立ちなどが少ないのが特徴である。

*2：外国製夜光時計から漏洩するトリチウムにより生物試料が汚染したとの報告がある。腕時計からのトリチウムが作業者の体内に移行し、試料を汚染する懸念がある。試料採取時と同様、前処理操作においても注意する必要がある。

*3：市販の凍結真空乾燥器では、水蒸気の一部がコールドトラップに回収されずに真空ポンプから排気されている。そのため、組織自由水の定量的な回収は不可能であり、最大5%位の損失が見込まれる。

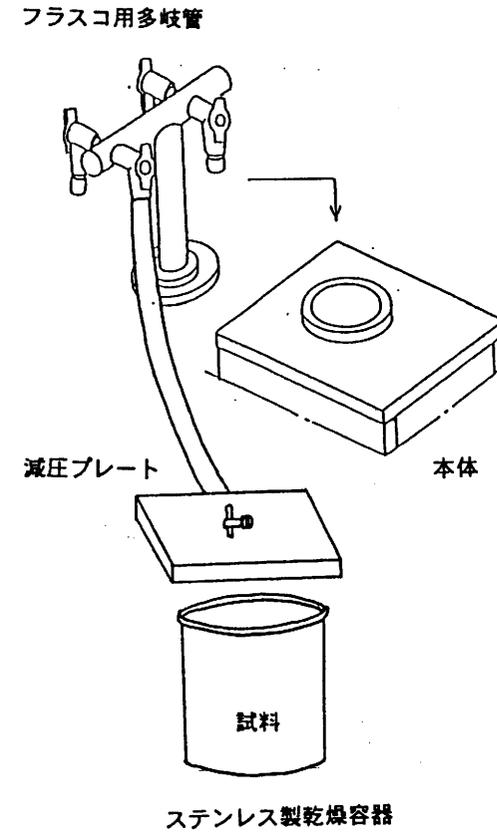
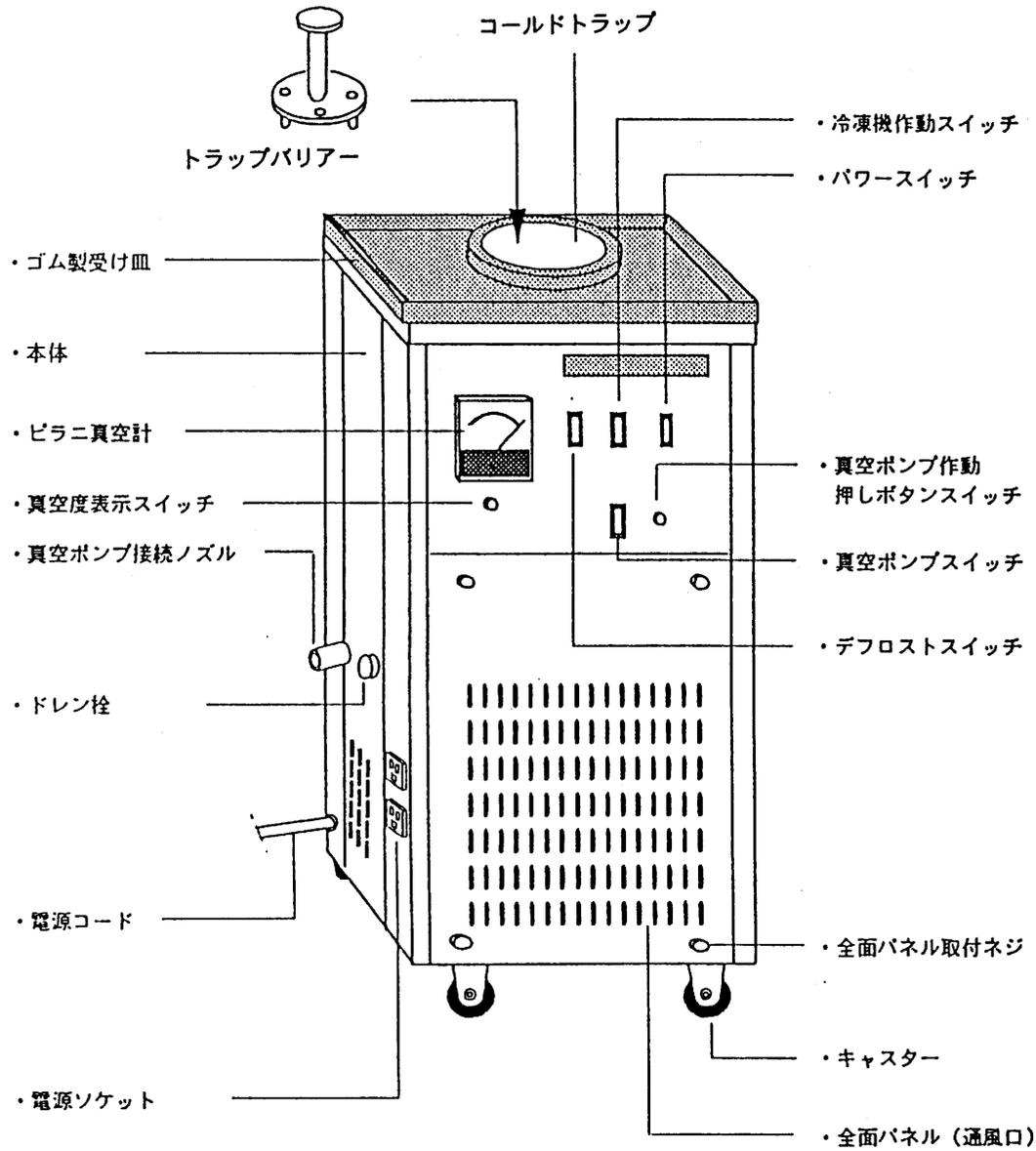


図3-1 凍結真空乾燥機の例

3.3 燃焼生成水の回収

凍結乾燥した乾燥物を燃焼し、発生する水分(燃焼生成水)を回収する方法を示す。
試料を石英管中に並べ、窒素及び酸素の混合気流中で管状炉を用いて燃焼する方法と市販の迅速試料燃焼装置を用いて高圧下の酸素ガス中で迅速に燃焼する方法がある。

3.3.1 燃焼法

この項において、次の装置、理化学器材及び試薬・ガスが必要である。

- ・ 装置 二連式管状型電気炉 (図3-2)
型式：可動型管状炉、寸法：移動炉100mm幅、固定炉230mm幅
- ・ 理化学器材 石英管 (内管(400mm長さ、30mm径)、外管(900mm長さ、40mm径))
石英製アダプター、石英ウール、ガス用ホース
燃焼生成水用トラップ (2種類)、デューワー瓶、1Lビーカー、流量計
100mlナス型フラスコ
- ・ 試薬・ガス 酸化銅(針状)
酸素ガス(純度99.999%)、窒素ガス(純度99.999%)
- ・ 操作
 - (1) 石英製外管に酸化銅約250 gを詰め、両端に石英ウールを詰めて酸化銅*1を固定する。
 - (2) 洗浄・乾燥済みの石英製内管に石英ウールを少量詰め、風袋重量を測る。
 - (3) (2)の内管に試料約50 g程度並べ、重量を測る。
 - (4) 石英ウールを(2)とは反対側に詰め、石英製外管中にセットする。
 - (5) 吸気側のアダプターを取り付け、内管及び外管と固定する。
 - (6) 排気側のアダプターを取り付ける。
 - (7) 燃焼装置の電源を入れる。
 - (8) 酸素及び窒素ガスのバルブを開け、内管には酸素ガス及び窒素ガスをそれぞれ50ml /分、外管には酸素ガスを100ml /分で流す。
 - (9) 固定炉のスイッチを入れ、650～700℃に設定し、昇温する*2。

*1：酸化銅は助燃剤として詰める。

*2：常温では、酸化銅は酸化作用を持たないため。

- (10) 固定炉が700℃になったら、燃焼生成水用トラップ*³及び流量計を取り付ける。
- (11) デュワー瓶及び1Lビーカーに氷水を入れ、トラップを冷却する。
- (12) 移動炉のスイッチを入れ、650℃に設定し、ゆっくりと昇温する。
- (13) 移動炉が650℃に達したら、時折炉を開け、燃焼の様子を見ながら少しずつ移動炉を移動させる。*⁴・*⁵・*⁶。
- (14) 固定炉の所まで移動し終わったら、移動炉を700℃に昇温し、燃え残りや石英管に付着したタールを完全に燃焼させる。
- (15) 石英ウールや排気側アダプターに付着した水分は、固定炉を移動させたり、ドライヤーで加熱して、トラップ内に引き込む。
- (16) 燃焼が終了したら、内管と外管の酸素の供給を止め、窒素の流量を増やし、数分間窒素のみを流す。
- (17) トラップを外し、重量を測り、風袋重量を差し引き燃焼生成水の重量を計算する。
- (18) 酸素ガス及び窒素ガスのバルブを閉め、移動炉・固定炉のスイッチを切る。
- (19) 燃焼装置の電源を切る。
- (20) (2)～(19)の操作を繰り返す*⁷。

*3：トラップは予め風袋重量を測っておく。

*4：移動が早すぎると、急激な燃焼反応が起こり、流量計が振り切れてしまう。

*5：燃焼後半になると石英管にタールが付着し、ガスの流れが悪くなるので、さらにゆっくり移動させる。

*6：急激な燃焼が起こった場合は、一旦移動炉を燃焼部から遠ざけた後、酸素の供給を止め、窒素ガスの流量を増やす。

*7：試料にもよるが、燃焼に供した乾燥物重量の約50～60%に相当する燃焼生成水が回収できるので、燃焼生成水を50～70 g程度得るには、燃焼操作を2～3回行う必要がある。

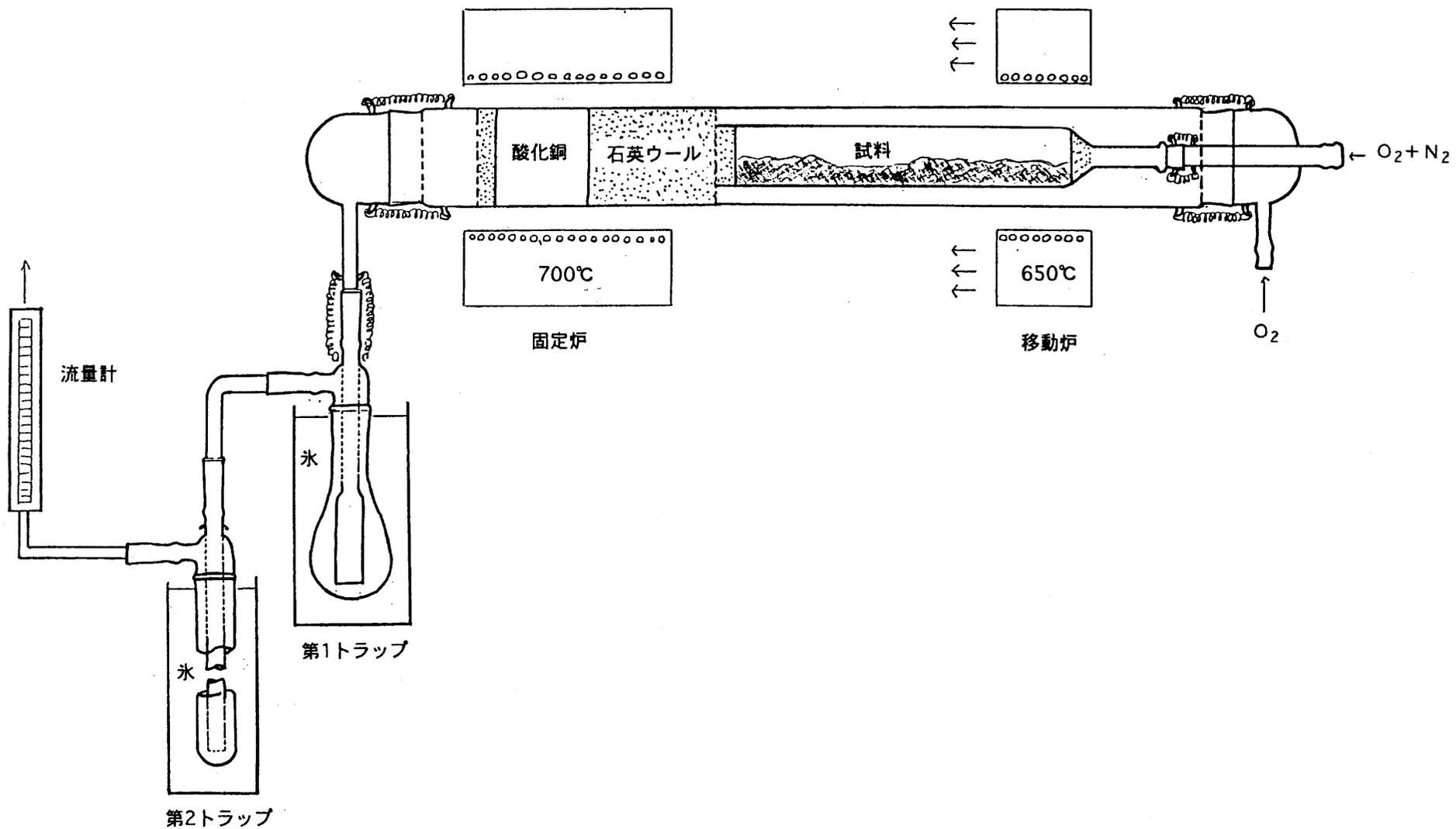


図3-2 有機結合型トリチウム分析用試料燃焼装置の例

3.3.2 迅速燃焼法

凍結乾燥処理を施した生物試料（米、野菜、牛乳等）を市販の迅速試料燃焼装置を用いて、迅速に燃焼させて燃焼生成水を得る方法であり、これを真空ライン中のコールドトラップに捕集する。

なお、1回の燃焼操作で燃焼可能な試料量は精米30g程度、松葉、魚肉、粉乳試料で20g程度である。これは、各試料の比重及び燃焼用金属容器の容量で制限されるためである。

この項において、次の装置、理化学器材及び試薬・ガスが必要である。

- ・装置

市販の迅速試料燃焼装置（米国PARR社製1121 Oxygen Combustion Bomb 相当品、

図3-3参照）

真空ライン（図3-4参照）

- ・理化学器材

ウォーターバス

- ・試薬・ガス

シリカゲル

液体窒素またはドライアイス-アセトン等の寒剤

酸素ガス（純度99.999%）

- ・操作

- (1) 試料燃焼容器に乾燥済み試料を20～30g秤量する。
- (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、所定の位置にセットする。
- (4) 試料燃焼装置の蓋を取付金具で確実に取り付ける。
- (5) 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20kg/cm²まで充填する。
- (6) ガス充填が終了したら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、ガス充填器を外す。
- (7) 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に接続し、着火スイッチを押して試料を燃焼させる。装置上部が熱くなってくるのを確認する。
- (8) 試料燃焼装置が冷えるのを待ってから、さらに燃焼装置の下部を氷で十分に冷却する。

- (9) 排気バルブをゆっくり開け、酸素及び燃焼で生成した二酸化炭素を、装置内部が大気圧近くになるまで排出する。
- (10) 排気バルブに接続ジョイントを接続し、真空ラインと連結する。
- (11) 燃焼装置下部を70℃程度のウォーターバスで加温し、コールドトラップを寒剤で冷却後、燃焼装置の排気バルブを極めてゆっくり開けながら水蒸気をコールドトラップに捕集する。
- (12) 2～3時間捕集を続けた後、全てのバルブを一旦閉める。
- (13) トラップから寒剤を取り外し、ゆっくりとバルブAを開け真空を解除する。
- (14) コールドトラップを取り外し、重量を測定する。予め測定しておいた風袋重量を差し引き、回収水分量を求める。
- (15) 回収した燃焼生成水は「3.4 試料水の精製」に従って精製した後、測定試料とする。
- (16) 燃焼後、試料燃焼容器には炭化物等がこびりついている場合があり、ガスバーナーを用いて数分間加熱すること等により取り除いておく必要がある。

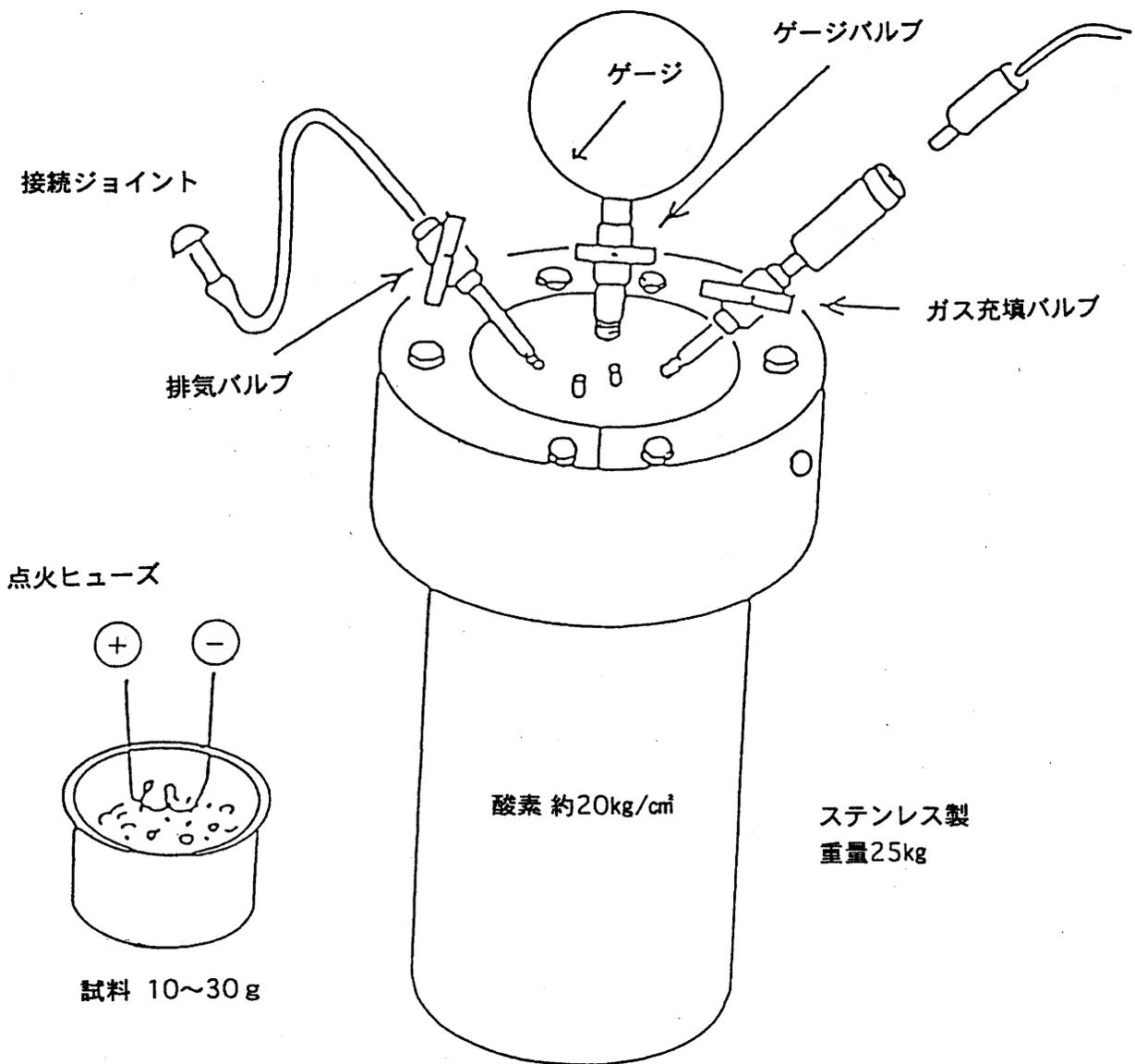


図3-3 迅速試料燃焼装置（市販品）

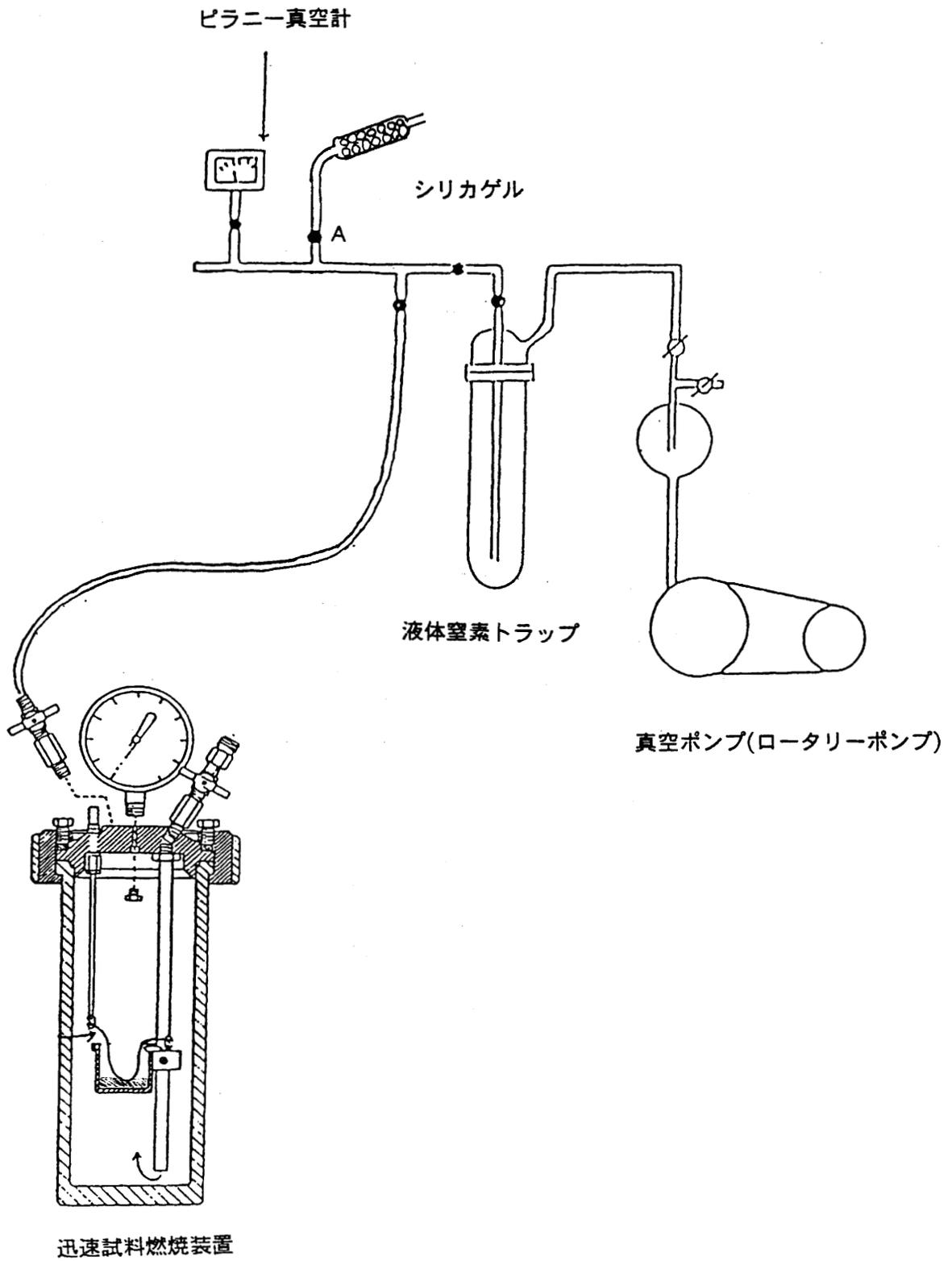


図3-4 燃焼生成水回収装置の例

3.4 試料水の精製

組織自由水及び燃焼生成水に含まれる有機物を酸化剤を加えて還流することにより湿式分解し、蒸留する方法を示す。

3.4.1 湿式分解（還流）

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。

- ・ 理化学器材 100mlナス型フラスコ、ビニールテープ、径違い管、ジムロート冷却器、アルミホイル、冷却水用チューブ、マントルヒータ(100W)
電圧調節器(「スライダック」の商品名で市販されている。なお、マントルヒータに組み込まれている場合は不要である。)、スタンド
還流装置の外観を図3-5に示す。
- ・ 試薬 過マンガン酸カリウム(KMnO₄)：JIS試薬特級、沸石、シリカゲル
- ・ 操作

- (1) ガラス器具は予め十分に乾燥させておく。
- (2) ナス型フラスコに過マンガン酸カリウム約0.5gを加える*¹。
- (3) 分析試料約70mlを(2)のナス型フラスコに加えて振り混ぜ、過マンガン酸カリウムを十分に溶かす。
- (4) 沸石を少量加える。
- (5) ナス型フラスコに径違い管及びジムロート冷却器*²を取り付け、スタンドで固定する。
- (6) ナス型フラスコの下部にマントルヒータをセットし、電圧調節器に接続する。
- (7) 冷却水を流し、電圧調節器の電圧を65Vに設定し、還流を開始する。
- (8) マントルヒータ上部のフラスコ部分に保温用のアルミホイルを巻く。
- (9) 還流を4時間以上行う。
- (10) 過マンガン酸カリウムの色(赤紫色)が残っていない場合には添加量が少ないと考えられるので、再度添加し、(5)～(9)の操作を繰り返す。

*1：試料中の有機物含量に応じて添加量を適宜調整する。魚肉類の試料燃焼水の場合は通常の3倍～5倍程度多く添加する必要がある。

*2：ジムロート冷却器の上部口の部分は、シリカゲルを充填したカラムをセットし、外部から水蒸気が入らないようにする。

(11)還流終了後、ナス型フラスコに密栓して一晩放置する。

3.4.2 還流済み試料の蒸留

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。

・理化学器材 ガラス棒、pH試験紙、リービッヒ冷却器、L字管

トラップ球、100mlナス型フラスコ、アルミホイル

マントルヒータ（100W）、スタンド、冷却水用チューブ

電圧調節器（「スライダック」の商品名で市販されている。なお、マントルヒータに組み込まれている場合は不要である。）

接続用クリップ

小型蒸留装置の外観を図3-6に示す。なお、燃焼生成水の蒸留時の損失をできるだけ少なくするために小型蒸留装置を用いる。

・試薬 過酸化ナトリウム (Na_2O_2)：顆粒状（純度95%以上）、沸石

・操作

(1)ナス型フラスコを氷浴中で冷却しながら、過酸化ナトリウムを加え中和する。さらに少量加えアルカリ性にする。pH試験紙でpHを確認する。

(2)リービッヒ冷却器をスタンドで固定し、L字管及びトラップ球を取り付け、クリップで固定する。

(3)トラップ球の口に(1)のナス型フラスコを取り付け、L字管側には洗浄・乾燥済みの100mlナス型フラスコをセットする。

(4)ナス型フラスコの下部にマントルヒータをセットし、電圧調節器に接続する。

(5)マントルヒータ部分とL字管部分にアルミホイルを巻く*1。

(6)冷却水を流し、電圧調節器の電圧を65Vにセットし、蒸留を開始する。

(7)乾固あるいは乾固寸前まで全量を蒸留する。

*1：マントルヒータ部分は保温用に、L字管部分は埃等が入らないために巻く。

- (8) 蒸留終了後、留出液に過マンガン酸カリウムによる着色が見られたら、再度(1)～(7)の操作を繰り返す*²・*³・*⁴。
- (9) 留出液のpH及びUV吸収を測定し、中性であること、波長200nm付近にピークが認められないことを確認し、測定試料とする。

*²：常圧蒸留1回だけでは、過マンガン酸カリウムの色が消えないことが多いため。

*³：ナス型フラスコに沸石を忘れずに加える。

*⁴：蒸留液は、洗浄・乾燥・風袋測定済みのテフロンバイアル等で受けると、後の測定試料の調製が容易である。

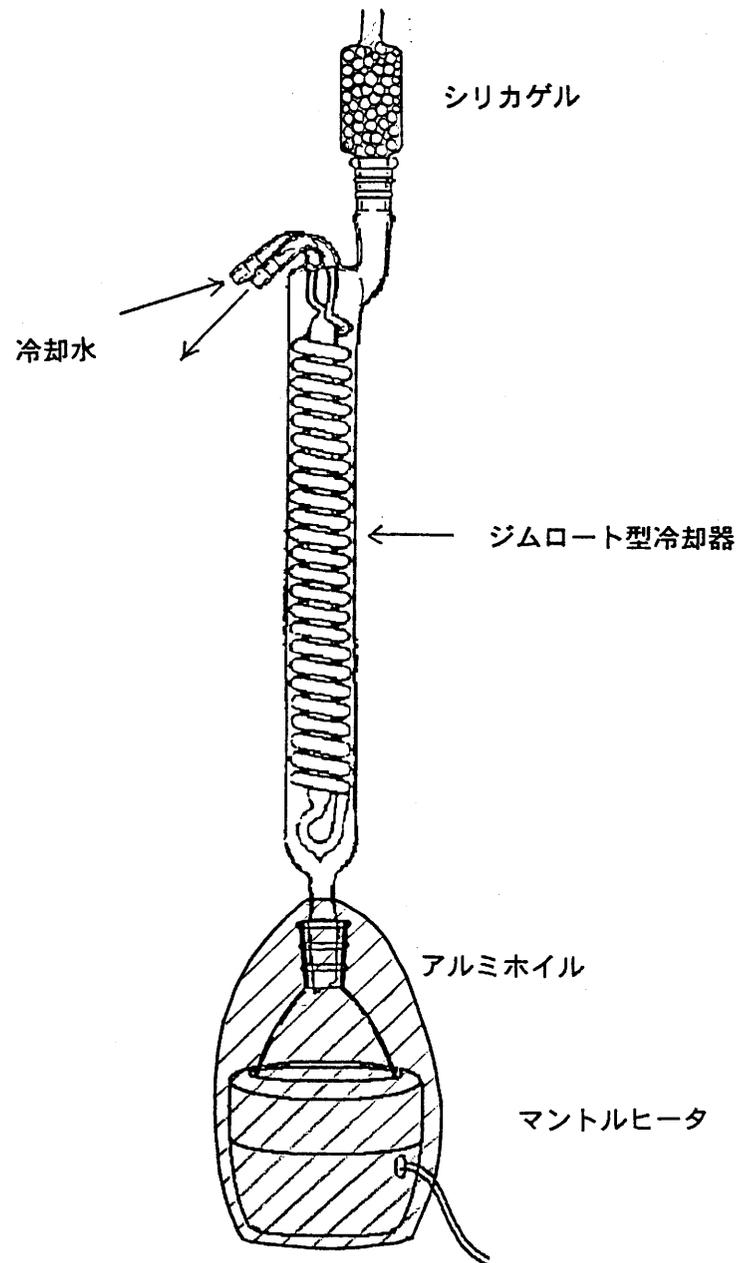


図3-5 還流装置の例

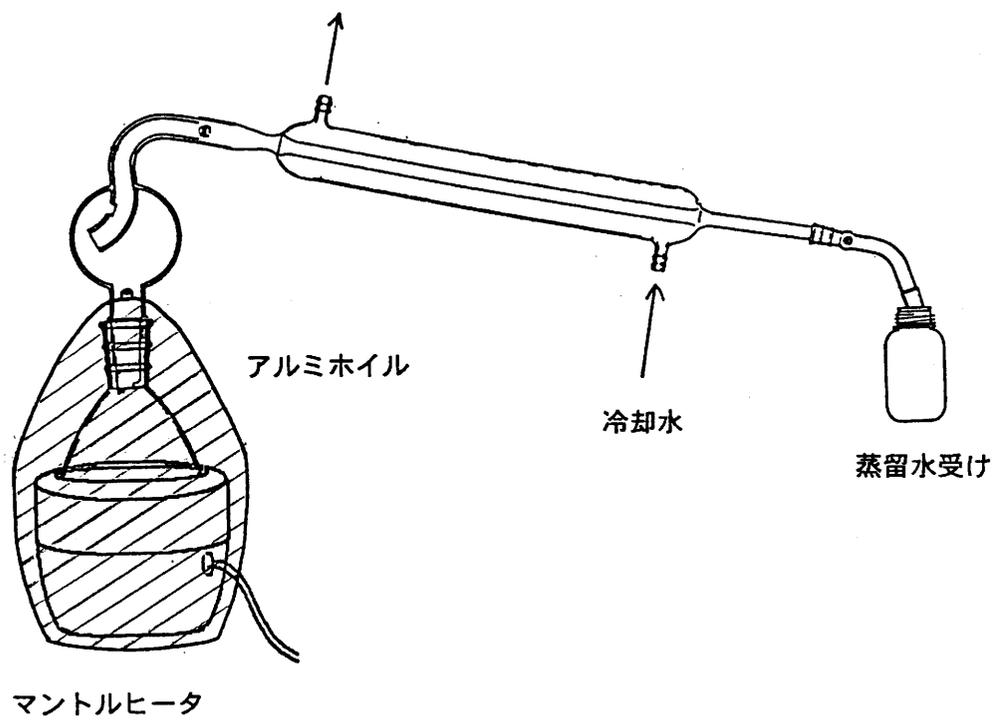


図3-6 小型蒸留装置の例

第4章 測定

第1、2及び3章で得られた試料水を、乳化シンチレータと混合して測定試料を調製し、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタを用いてトリチウムを測定する。

また、測定試料の計数効率を決定するため、あらかじめクエンチングレベルの異なるいくつかの標準試料を用いて、トリチウム計数効率とクエンチングレベルの指標値である外部標準チャンネル比の関係曲線であるクエンチング補正曲線を作成する必要がある。

4.1 測定試料の調製

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。

・理化学器材 測定バイアル

(テフロン製 (容量100ml、20ml)、低カリガラス製 (容量20ml)、
ポリエチレン製 (容量20ml) 等の容器を使用する。)
ウォーターバス (必要に応じて使用する。)

・試薬 乳化シンチレータ

(シンチゾールEX-H、ウルチマゴールドLLT等の市販品を使用する。
〔解説7〕参照。)

・操作

(1) 試料水量は使用する液体シンチレーションカウンタ及び測定バイアルにより定まる最適計測液量に液体シンチレータの最適水保持率を乗じて得られた量とする*1。

具体例としては、乳化シンチレータを用い、100mlバイアルを用いた時は、試料水量40～50ml、乳化シンチレータ量60～50ml、合わせて計測量100mlとすればよい。

*1：最適計測液量は、使用する液体シンチレーションカウンタ及びバイアルにより多少異なるため、より高い計数効率を求めたいときは、あらかじめ最適計測液量及び乳化シンチレータの最適水保持率を検討することが必要である。

最適計測液量は、通常(計数効率)×(計測液量)の数値が最大になるようにする。

同様に乳化シンチレータの最適水保持率は、(計数効率)×(水保持率)の数値が最大になるようにする。

計測液量100mlの場合、使用する乳化シンチレータによっては試料水量を15～25ml程度にすると、試料水と乳化シンチレータが均一に混合せず、二相に分離する場合がありますので、この範囲での混合は避けるべきである。^{*2} 計測液量20mlの場合も同様の割合で混合すればよい。

(2) 試料水量を正確に測量または測容し(水の比重：1g/cm³)、バイアルに移す。

(3) 試料水に乳化シンチレータを自動ビュレット等を用いて正確に加えて混合し、(1)に示す最適計測液量とする。

(4) バイアルにフタをし、軽く振とうする。

(5) ウォーターバスを用い、バイアルを50℃前後の温湯に浸け加温しながら、混合液が一旦透明になるまで振とう混合する。加温しすぎた場合、白く乳化するが、その後冷えてくると透明になる。なお、加温する必要がなく、振り混ぜるだけで均一に混合できる乳化シンチレータもあるので使用前に取扱説明書等で確認する。

(6) バイアルの外側を蒸留水で洗浄後、ペーパータオル等で水・手垢等を拭き、冷暗所に一昼夜放置し、試料を安定させる。

(5)の振とう・混合直後に計測すると化学ルミネッセンスによる擬似計数などにより、異常に高い計数値が得られたり、計数値のバラツキが大きくなることがあるので注意する必要がある。

できれば、測定試料調製後約1週間は測定器内または16℃程度に設定したインキュベータ(恒温器)内に放置した後、測定を開始した方がより安定した計数率が得られる。

*2：使用する乳化シンチレータの説明書を参照のこと。

4.2 バックグラウンド試料の調製

低レベルのトリチウムを測定する場合、乳化シンチレータ、測定バイアル、測定器等に起因するバックグラウンド計数率を、試料の計数率から差し引く必要がある。

このため、無トリチウム水を用いて、測定の都度試料水と同様の組成（含水率）になるようにバックグラウンド試料を調製する。

無トリチウム水としては、深層地下水、深海水、天然ガスの燃焼水等が用いられており、予め蒸留精製する必要がある。

また、使用する無トリチウム水は、本マニュアルの参考資料に記載した電解濃縮法により精密分析を行い（検出下限レベル：60～70mBq/L）、トリチウムが検出されないことを確認した上で使用する必要がある。

この項において、無トリチウム水以外に必要な理化学器材及び試薬は、「4.1測定試料の調製」と同じである。また、分析操作も同様である。

4.3 クエンチング補正曲線作成用標準試料の調製

クエンチング補正曲線作成用標準試料は、クエンチングレベルの異なる5～8個で1セットとなるもので、実際の測定試料の調製法に合わせた方法で作製することが望ましく、想定される測定試料のクエンチングレベルの範囲をカバーする必要がある。

含水率を変化させて作製する方法について、容量100mlの測定バイアルを用いた場合の調製法を以下に示す。

4.3.1 調製方法

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。

・理化学器材

テフロン製バイアル(容量100ml、内ブタ付)5～8個

天秤(最小目盛0.0001gのもの)

メスシリンダー(容量20ml及び50ml)

ピペッター、チップ

ウォーターバス(必要に応じて用いる。)

・試薬

トリチウム標準溶液(トリチウム濃度 1×10^3 Bq/g程度のもの約10ml、

(社)日本アイソトープ協会より購入できる。)

乳化シンチレータ(例：シンチゾールEX-H、ウルチマゴールドLLT相当品)

純水(無トリチウム水でなくてもよい)

・操作

(1)バイアルの重量を内蓋付きで測定する。

(2)計数率が5000cpm以上になるようにトリチウム標準溶液を入れる。含水率が増えるに従って、計数効率は低下する。

例えば、全水量10ml(トリチウム標準溶液+希釈純水、以下同じ)の場合には、計数効率は31%程度であり、全水量55mlでは計数効率は23%(Aloka LSC-LB3を用いて測定した場合)程度となる。この場合、5000cpm以上にするためには、 1×10^3 Bq/gの標準溶液であれば、1～2gの量を必要とする。

(3)標準溶液を分取後、すばやく内蓋を閉め重量を測定する。その際、標準溶液の量は比重1として計算する。

- (4)各バイアルに先の標準溶液と合わせて、10、20、30、35、40、45、50、52及び55mlとなるように純水を加える。
- (5)各バイアルに、合計で100mlになるように乳化シンチレータを加える。調製結果の一例を表4-1に示す。
- (6)ウォーターバスを用い、バイアルを50℃前後の温湯に浸けて加温しながら、混合液が一旦透明になるまで振とう混合する。加温しすぎた場合、白く乳化するが、その後冷えてくると透明になる。なお、加温する必要がなく、振り混ぜるだけで均一に混合できる乳化シンチレータもあるので使用前に取扱説明書等で確認する。
- (7)試料調製後、測定器内または冷暗所に一昼夜放置した後計測する*。

*：作製した標準試料の保管は、測定器内(15℃前後)と同じような冷暗所で保管する。

また、半年～1年間程度の長期にわたり保管していた標準試料は、含水率が少ない程、あるいは大きい程ゲルの状態が不安定であるため、二層に分離していたり白く濁っている場合があるので、使用する前にその状態を確認し、再度加温混合し直した後一昼夜放置して測定を開始した方がよい。

表4-1 トリチウム効率用標準試料調製シート

Total 水量 (ml)	100mlバイアル (内ブタ付き) + HTO (g)	100mlバイアル (内ブタ付き) (g)	HTO (g)	HTO 放射能量 (Bq)	HTOの減衰補正後の値 D. F. (Decay Factor) =0.965814 (1997年12月18日)				備 考
					HTO放射能量 (Bq)	計数率 (cpm)	Eff (%)	ESCR	
10	28.6808	27.4380	1.2428	632.59	610.96	13169	35.92	29.04	
20	28.8629	27.6091	1.2538	638.18	616.37	13023	35.21	28.20	
30	28.8934	27.3876	1.5058	766.45	740.25	14987	33.74	27.40	
40	29.0951	27.5884	1.5067	766.91	740.69	13847	31.16	26.52	
45	29.2862	27.5274	1.7588	895.23	864.62	15483	29.85	26.08	
50	29.8492	27.8353	2.0139	1025.1	990.03	16206	27.28	25.56	
52	30.2802	28.0149	2.2653	1153.0	1113.6	17881	26.76	25.36	
55	29.8519	27.3277	2.5242	1284.8	1240.9	18650	25.05	25.04	

効率用標準溶液の原液の濃度 : 509.00 Bq/g (1997年5月6日)

4.4 液体シンチレーションカウンタの測定条件の設定と測定

4.3で調製したクエンチング補正曲線作成用標準試料及び4.2で調製したバックグラウンド試料を用いて、トリチウム測定最適ウインドウ(エネルギーに相当)の設定及びクエンチング補正曲線の作成法について示す。

4.4.1 測定条件の設定

4.4.1.1 性能指数(FOM)に基づく測定条件の設定

環境試料のような低レベル放射能を測定する場合には、計数誤差をできるだけ小さくするような測定条件の設定が望ましく、その目安として、FOM(Figure of Merit:性能指数)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、

$$FOM = E^2 / B$$

で定義される。この値が最大となるように、増幅器のゲイン、下限及び上限のディスクリミネータ(LLD及びULD)を設定し、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。

現在市販されている液体シンチレーションカウンタは、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あり、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、マルチチャンネル波高分析器を内蔵した液体シンチレーションカウンタを用いた場合のトリチウム測定用チャンネルの測定ウインドウの設定手順を示す。

(マルチチャンネル波高分析器を内蔵したAloka LSC-LB2、3、5等を用いる場合の例)

①ゲインの設定

ゲインの設定は不要。トリチウム測定に最適なゲインに自動設定される。

②測定ウインドウの設定(LLD及びULD)

- (1) 試料と同程度のクエンチングを示す標準試料(40~50%含水率)及びバックグラウンド用試料(40~50%含水率)の2試料をサンプルチェンジャーにセットする*1。
- (2) 液体シンチレーションカウンタの測定条件をトリチウム測定用チャンネルに設定する。
- (3) 40%あるいは50%含水率の標準試料を10分から数十分間測定し、トリチウムのβ線スペクトルをCRT上で確認する(図4-1参照)。

*1: 測定開始の約1時間前に行う。これは測定バイアルの静電気の影響を避け、試料の温度を一定にするためである。

- (4) CRT上でULDのカーソルを全スペクトルを含むエネルギーに設定し、LLDを0.1、0.2、0.3、0.4、…と変化させ、その都度計数率を求め、標準試料のトリチウム添加量(Bq)で除して計数効率を求める。これをリニアグラフ上にプロットし、計数効率が減少しはじめるLLDを見だし、そこに固定する。
- (5) カーソルをULDに切り替え、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0…10.0keVと0.5keV毎^{*2}に順次移動させ、その都度LLD、ULD間の積算カウントを記録し、計数率(cpm)を求める。
- (6) 標準試料のトリチウム添加量(Bq)で、(5)で求めた計数率を除し、計数効率(E)を求める。
- (7) リニアグラフ上にULDに対する計数効率の変化をプロットする(図4-2)。
- (8) 40～50%含水率の標準試料を検出部から取り出し、同じ含水率で調製したバックグラウンド用試料を検出部に入れ、900分間測定を行う。バックグラウンドスペクトルをCRT上で確認する(図4-1参照)。
- (9) ULDに対するバックグラウンド計数率(cpm)の変化のグラフを作成する(図4-2参照)。
- (10) ULDに対するバックグラウンド計数率(B)をグラフ上から読み取り、FOM値を計算する。
- $$FOM = E^2 / B$$
- (11) リニアグラフ上に、ULDに対するFOMの変化をプロットし、この値を最大にするULDに設定する(図4-2参照)。

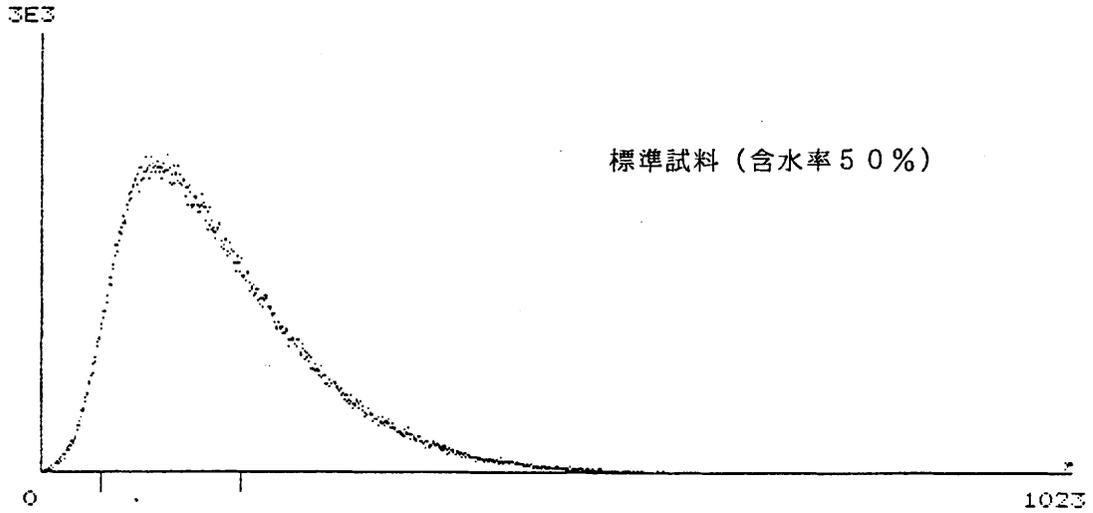
なお、最適ウィンドウ自動決定機能を有する機種の場合、上記操作による最適ウィンドウ設定を自動化することができる。操作法は、該当する液体シンチレーションカウンタの取扱説明書を参照されたい。

*2 : ULDをさらに細かく0.2keV程度毎に移動させてもよい。

MY NO. 6: < WINDOW CALIBRATION > 97/12/17 17:03

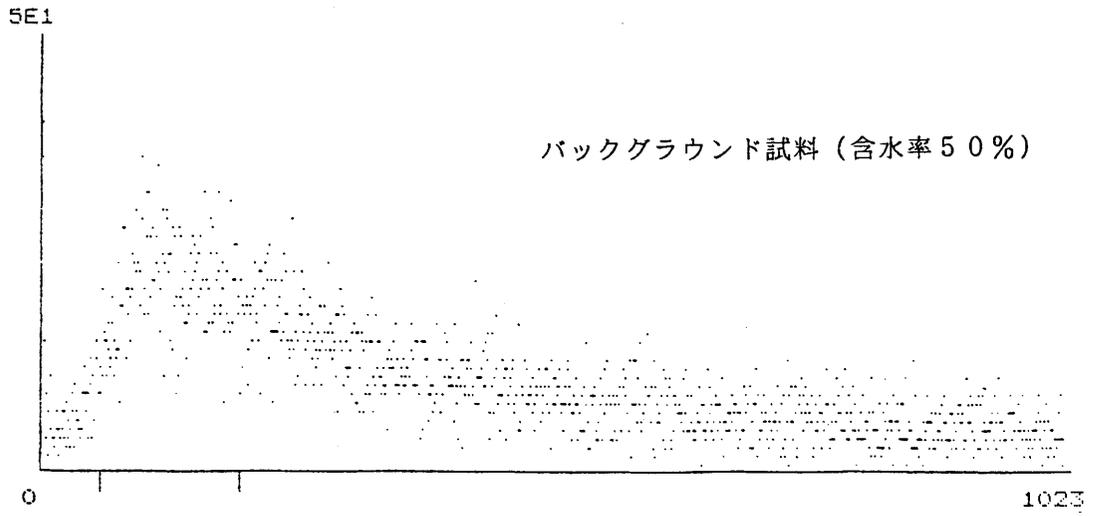
STD : 59.4
VOLUME : 50.0
EFF : 0.0
START CHANNEL : 0

97/12/17 17:27



MY NO.	6	TIME	22.519	GROSS A	250284	CH.	COUNT(S)
SN	1-001			B	0		407001
MCA	1	BETA		C	0		

97/12/18 08:28



MY NO.	6	TIME	900.000	GROSS A	2988	CH.	COUNT(S)
SN	2-001			B	0		32348
MCA	1	BETA		C	0		

図4-1 トリチウム標準試料及びバックグラウンド試料のスペクトル例

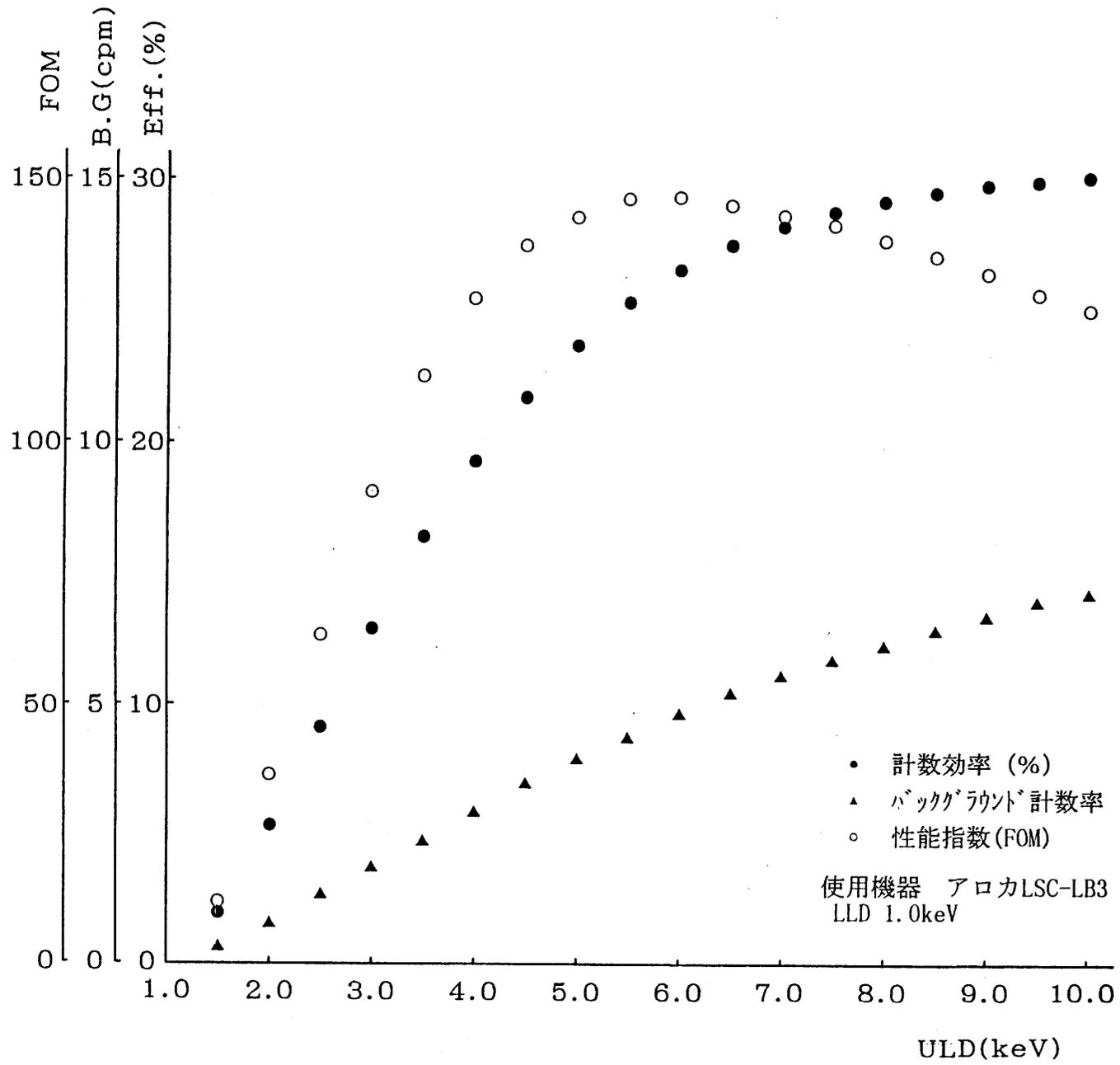


図4-2 FOMを指標とする最適ウインドウの設定

4.4.1.2 外部標準チャンネル比測定条件の設定

試料を一定強度の γ 線源 (^{137}Cs 、 ^{220}Ra 等) で照射し、シンチレータとの相互作用で発生するコンプトン電子の波高スペクトルを用いて、その異なるエネルギー領域で観測される計数の比をクエンチングレベルの指標値として用いる方法を外部標準チャンネル比法という。

最近の液体シンチレーションカウンタは、外部標準チャンネル比(ESCR)をトリチウム測定と前後してその都度モニターすることができ、試料の計数効率の時間的変化を正確に補正することができる。

また、コンプトン電子のエネルギー分布はトリチウムのベータ線のそれよりもかなり高いので、外部標準チャンネル比測定用のチャンネルはトリチウム測定用チャンネルとは別に設定される。

以下、トリチウム測定条件の設定と同様、マルチチャンネル波高分析器を内蔵した液体シンチレーションカウンタを用いた場合の外部標準チャンネル比測定用チャンネルの測定条件の設定手順を示す。

(マルチチャンネル波高分析器を内蔵するAloka LSC-LB2、3、5等を用いる場合の例)

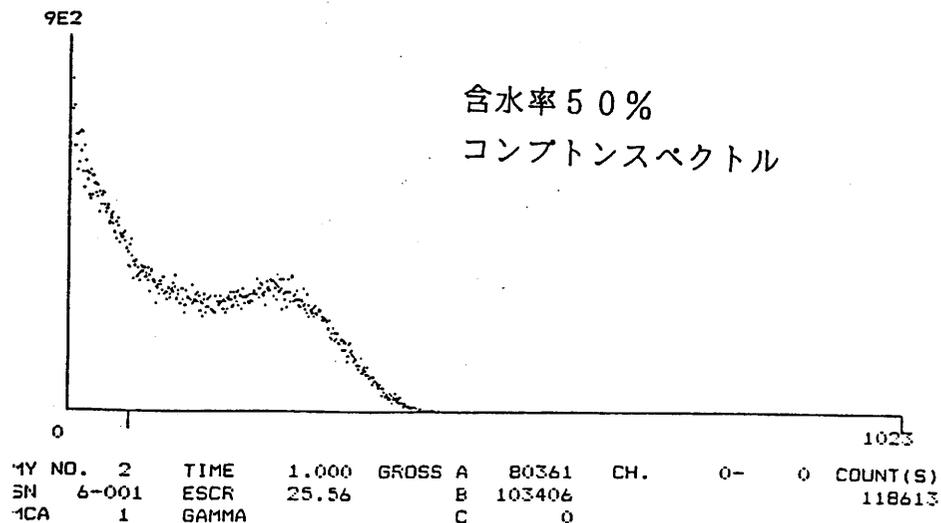
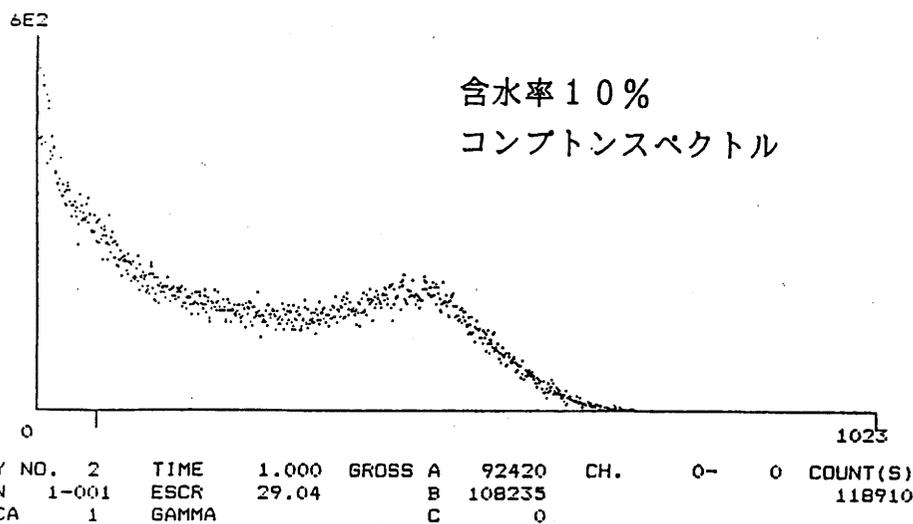
測定試料のクエンチングの程度を表す外部標準チャンネル比(External Standard Channel Ratio(ESCR))の測定については、LLDを80~90ch程度に設定することで自動的に測定される*。

これらの測定機器は、トリチウム測定と外部標準チャンネル比(ESCR)の測定を交互に行うことができ、試料の状態を逐次モニターすることができる(図4-3)。

* : まず、外部 γ 線源 (^{137}Cs) が測定試料の近傍に挿入され、 $\gamma + \beta$ (γ 線によるコンプトン電子スペクトルと試料中のトリチウムによる β 線スペクトルの和)のスペクトルが測定(通常1分間)され、続いて外部 γ 線源が外されて β 線(トリチウムによる β 線のみのスペクトル)が測定(通常1分間)される。次に各チャンネルにおいて、 $\gamma + \beta$ の計数値から β のみの計数値が減算され、 γ 線のみによるコンプトンスペクトルが得られる。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3:1(75%:25%)に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値としている(レベルメソッド法)。従って、この値が大きいほどクエンチングレベルが小さく、逆にこの値が小さいほどクエンチングレベルが大きいことになる。

97/12/18 10:06

97/12/18 10:35



97/12/18 10:08

97/12/18 10:37

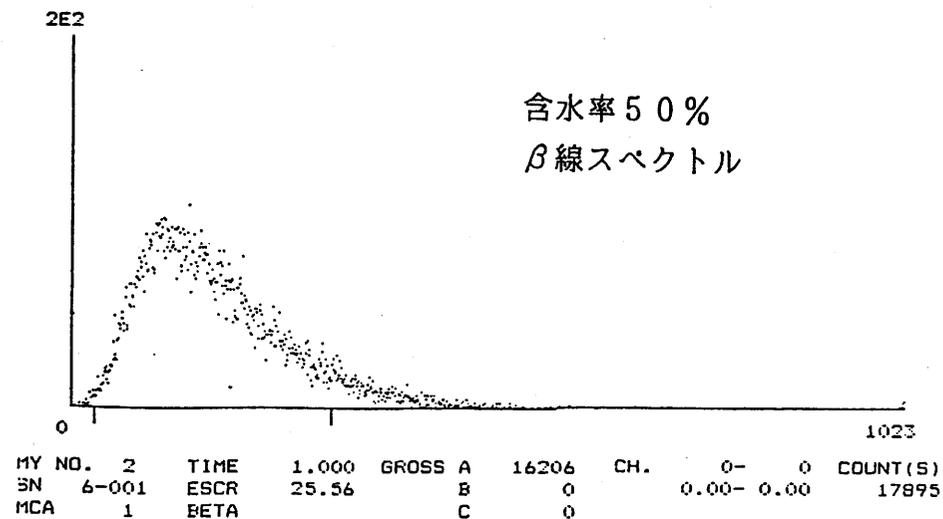
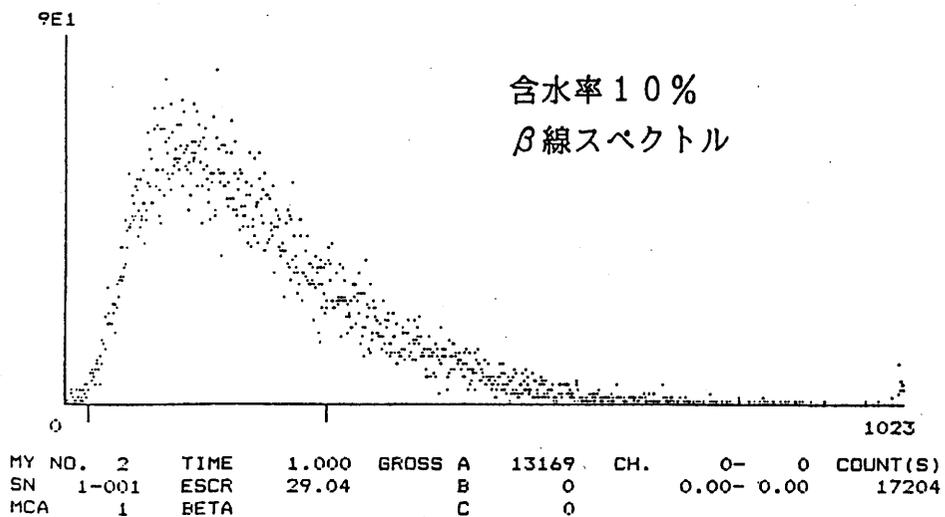


図4-3 クエンチングに伴うスペクトルの変位の一例

4.4.1.3 クエンチング補正曲線の作成

「4.3クエンチング補正曲線作成用標準試料の調製」で作製したクエンチング標準試料を、「4.4.1.2外部標準チャンネル比測定条件の設定」で設定した測定条件で測定し、トリチウムの計数効率とクエンチングレベルの指標値である外部標準チャンネル比の関係曲線を得る。

(Aloka LSC-LB2、3、5を用いた場合の例)

この場合、外部標準チャンネル比の測定は、トリチウム測定の前に行われる。得られたデータよりトリチウム計数効率と外部標準チャンネル比を算出し、クエンチング補正曲線を作成する。

- (1) 標準試料をターンテーブル上に、含水率の少ない方あるいは多い方から順番に並べる。
- (2) トリチウムの測定チャンネル (LLD、ULD) 及び外部標準チャンネル比の測定チャンネル (LLD) を、「4.4.1.1性能指数(FOM)に基づく測定条件の設定」及び「4.4.1.2外部標準チャンネル比測定条件の設定」で決定した、あるいは予め決められた測定条件に設定し直す。
- (3) 各標準試料について、トリチウム測定を10分～数十分間行い、得られた計数率(cpm)をトリチウム添加量 (Bq) で除し、計数効率 (%) を計算する。

また、トリチウム測定の前に測定される外部標準チャンネル比(ESCR)を打ち出し結果より読み取り記録する。

- (4) リニアグラフの縦軸に計数効率(E)を、横軸に外部標準チャンネル比(ESCR)をとり、全データをプロットし滑らかな曲線でトレースする。外部標準チャンネル比(ESCR)を変数として、効率曲線(クエンチング補正曲線)を、2次式あるいは3次式と仮定し、最小二乗法により数値式として表示しておく(図4-4参照)。

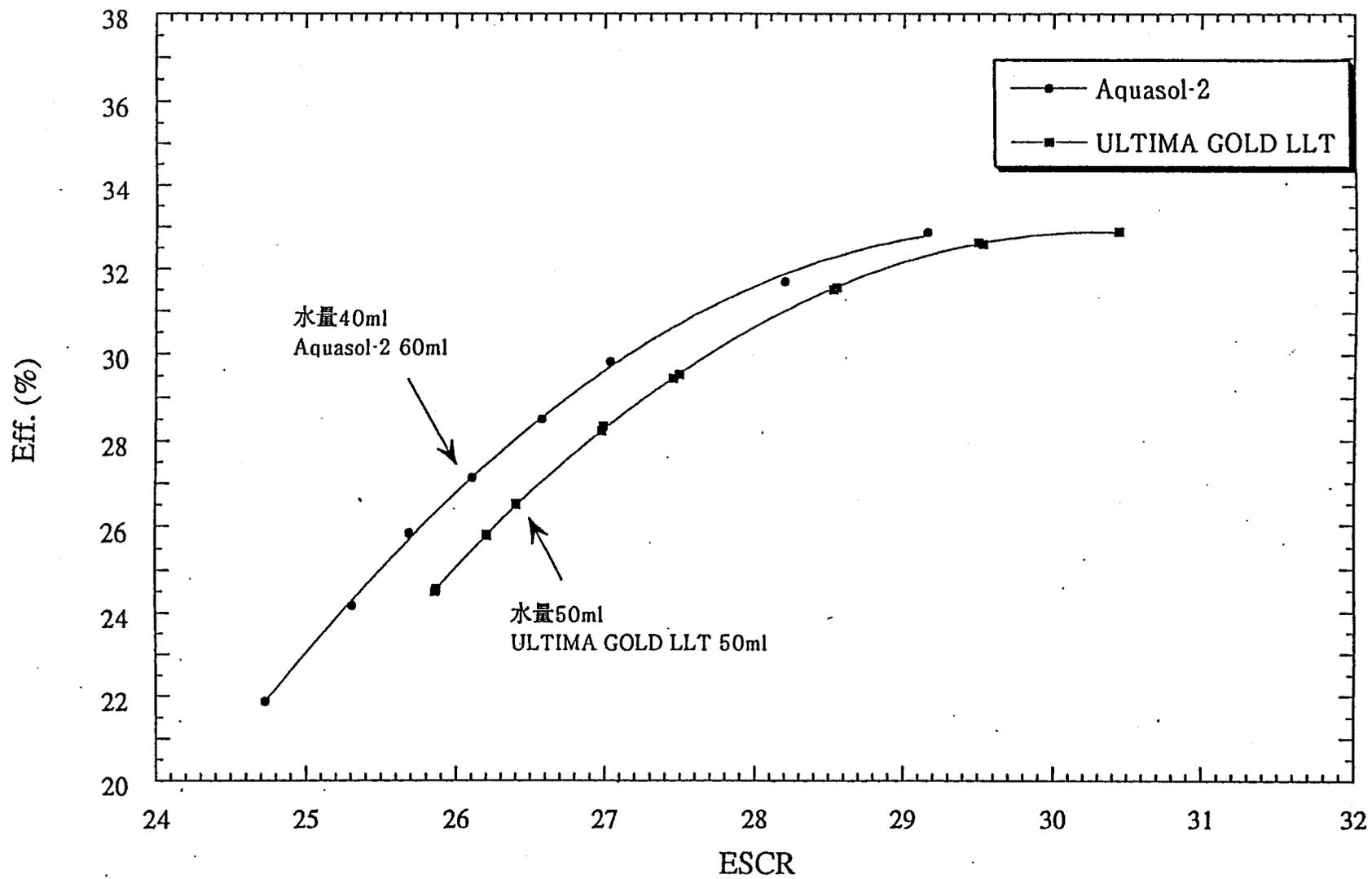


図4-4 代表的な市販乳化シンチレータを用いたクエンチング補正曲線の例

4.4.2 測定

トリチウムの測定には、液体シンチレーションカウンタを用いる。

4.4.2.1 試料の測定

- (1)液体シンチレーションカウンタの測定条件を「4.4.1測定条件の設定」に従い、トリチウム測定に最適な条件に設定する。
- (2)試料調製後一昼夜～一週間程度経過した未知試料及びバックグラウンド試料をターンテーブル上に並べる。この時、静電気除去スプレーを各試料に吹き付ける。
- (3)各試料につき、20～50分測定を繰り返し、合計500～1000分間程度測定する。
長時間1回測定よりも、繰り返し測定が望ましく、異常値は「4.4.2.3データの棄却検定」に従い棄却する。

なお、バックグラウンド試料の全測定時間及び繰り返し測定回数は、未知試料と同様とする。

4.4.2.2 測定上の注意点

精度の高い測定を行うためには、以下の点に注意する必要がある。

①測定容器の選定

測定容器には、ポリエチレン製、ガラス(低カリガラス)製、テフロン製等がある。

低カリウムガラスバイアルは、テフロンバイアルより計数効率が高く、個体差に起因するばらつきが小さいが、バックグラウンド計数率が高い。

テフロンバイアルについては、液体シンチレーション測定専用の製品がないため、市販の汎用品を用いるが、製品の肉厚に「むら」があると計数効率に影響するので、肉厚に「むら」のないものを選別して使用する。

ポリエチレンバイアルは、バックグラウンド計数率が低く、低カリガラスバイアルより幾分高い計数効率を得られるが、有機溶媒が容器壁を透過しやすいため、長時間測定には適さない。

②測定試料の安定性

乳化シンチレータは、一般的に水溶液と混合した状態で使用される。トリチウム測定の場合には、FOM値を高くするため出来る限り多量の水を乳化シンチレータと混合するが、ゲルの状態を保持するため、通常40%～50%程度の水含有率で使用される。なお、水含有

率が15～20%で2層に分離する場合がありますのでその間の含水率は使用できない。

また、乳化シンチレータの製造ロットによって、バックグラウンド計数率あるいは計数効率が異なることがあるので注意を要する。

③測定室の環境

検出部付近に存在するラドン及びその娘核種の α 線による空気発光によって、特にトリチウム計測領域においてバックグラウンド計数率が高くなる場合がある。また、冬季などの乾燥期にテフロンバイアルを使用した際、静電気による擬似計数がみられる場合がある。これらの影響を小さくするため、建築材の選定、換気や湿度等の管理に注意を払う必要がある。

④化学ルミネセンス

試料調製直後に測定すると、計数値が増加することがある。これは化学ルミネセンスによるもので、そのパルス波高は極めて小さく、トリチウムのスペクトルにオーバーラップする。防止対策として、化学ルミネセンスは時間の経過とともにその大部分は指数関数的に減少するので、試料調製後一昼夜～1週間程度測定器内または16℃程度に設定したインキュベータ等の恒温器に放置してから測定を開始するとよい。

⑤静電気

液体シンチレーションカウンタは、通常空調の管理された部屋に設置されており、特にテフロンバイアルを使用した場合、静電気による擬似計数がみられる場合がある。これは、材質としてのテフロンが帯電しやすいため、ターンテーブル上を移動する場合等で帯電する可能性があるためである。

防止対策として、静電気除去スプレー^{*}を測定開始前に測定バイアルにスプレーする方法と、液体シンチレーションカウンタに内蔵されるイオンシャワーによる静電気除去機構の併用が有効である。

また、測定試料の交換直後のデータにこの影響が出やすい為、繰り返し測定の最初の数回分のデータを無条件に棄却する方法も有効である。

*： 静電気除去スプレーは半導体被覆形成型（尚和化工：SB-8など）が適当である。バイアル表面が均一に濡れて、被覆膜がバイアル底面まで連続するように十分にスプレーする。

4.4.2.3 データの棄却検定

繰り返し多数回測定して得られた計数値に対して、異常値を取り除くために次のような統計処理を行う。以下、いくつかの一般的によく用いられている方法を示す。

(1) Grubbsの検定

この方法は、正規分布に従うと思われるデータについて、異常値の有無を検定する際に用いられる。ここでいう異常値とは、あくまでも統計的な意味での異常値、すなわち集団から孤立している値の意味である。試料または分析操作に異常があったということを必ずしも意味していない点に注意する必要がある。

データを C_1, C_2, \dots, C_n とする。データの平均値 \bar{C} 、分散 V を用いて最大値 C_{\max} または最小値 C_{\min} を検定する。

まず、平均値 \bar{C} と分散 V を次式により求める。

$$\bar{C} = (C_1 + C_2 + \dots + C_n) / n$$

$$V = \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 / (n - 1)$$

最大値 C_{\max} の検定には、

$$T = (C_n - \bar{C}) / \sqrt{V}$$

を用いる。

また、最小値 C_{\min} の検定には、

$$T = (\bar{C} - C_1) / \sqrt{V}$$

を用いる。この T を表4-2の値 $G(n; \alpha)$ とを比較して、 $T > G(n; \alpha)$ ならば危険率 α で異常値と判断する。

(例1) 測定を10回繰り返した結果、以下の計数値が得られた。

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
x_i	193	227	239	226	254	217	208	204	209	182

最大値254が異常値かどうか検定する。

平均値 $\bar{C} = 215.9$ 、分散 $V = 459.66$ 、最大値 $C_{\max} = 254$ から $T = 1.777$ 、

$G(10, 0.05) = 2.176$ であるから、危険率0.05 (5%) では有意と判断できない。

最小値182が異常値かどうか検定する。

平均値 $\bar{C} = 215.9$ 、分散 $V = 459.66$ 、最小値 $C_{\min} = 182$ から $T = 1.581$ 、

$G(10, 0.05) = 2.1176$ であるから、危険率0.05 (5%) では有意と判断できない。

表4-2 Grubbsの方法の棄却限界値 $G(\eta ; \alpha)$

データ数 n	上側確率 (α)		データ数 n	上側確率 (α)	
	0.05	0.01		0.05	0.01
3	1.153	1.155	31	2.759	3.119
4	1.463	1.492	32	2.773	3.135
5	1.672	1.749	33	2.786	3.150
			34	2.799	3.164
6	1.822	1.944	35	2.811	3.178
7	1.938	2.097			
8	2.032	2.221	36	2.823	3.191
9	2.110	2.323	37	2.835	3.204
10	2.176	2.410	38	2.846	3.216
			39	2.857	3.228
11	2.234	2.485	40	2.866	3.240
12	2.285	2.550			
13	2.331	2.607	41	2.877	3.251
14	2.371	2.659	42	2.887	3.261
15	2.409	2.705	43	2.896	3.271
			44	2.905	3.282
16	2.443	2.747	45	2.914	3.292
17	2.475	2.785			
18	2.504	2.821	46	2.923	3.302
19	2.532	2.854	47	2.931	3.310
20	2.557	2.884	48	2.940	3.319
			49	2.948	3.329
21	2.580	2.912	50	2.956	3.336
22	2.603	2.939			
23	2.624	2.963	60	3.025	3.411
24	2.644	2.987	70	3.082	3.471
25	2.663	3.009	80	3.130	3.521
			90	3.171	3.563
26	2.681	3.029	100	3.207	3.600
27	2.698	3.049			
28	2.714	3.068			
29	2.730	3.085			
30	2.745	3.103			

(2)カイ二乗検定

一つのデータの組がある分布に従っているかどうか検討するために、まず次式で定義する χ^2 という量を計算する。

$$\chi^2 = \sum (C_i - \bar{C})^2 / \bar{C} \text{ ----- (1)}$$

ここで、 C_i は i 番目の計数値で、測定を N 回繰り返したとする。 \bar{C} は平均計数値で、

$$\bar{C} = \sum C_i / N \text{ ----- (2)}$$

で与えられる。

表4-3に χ^2 分布の値を示す。自由度 (ν) = $N-1$ である。表頭の数字 (P) は χ^2 の値が表の中の数値を超える確率を表す。例えば、 $P=0.050$ ということは、計算された χ^2 値が表の中の数値を超える確率が5%であることを示している。つまり、表4-3の値を超える確率は小さく、統計学的に起こりにくい。(1)式から明らかのように、計数値が平均計数値 \bar{C} よりも大きくはずれたときには、 χ^2 が大きくなる。 χ^2 の値が統計学的にはおこりにくいような大きな値になることは、そのデータに問題がある可能性を示している。また、 χ^2 値があまりに小さい場合は、データの広がり少なすぎるので、この場合もデータを疑ってみる必要がある。

(例2)

(例1)と同様、測定を10回繰り返した結果、以下の計数値が得られた。

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_i	193	227	239	226	254	217	208	204	209	182

(1)、(2)式より

$$\bar{C} = 215.9$$

$$\chi^2_1 = 19.16 > \chi^2_{0.05}(9) = 16.92$$

となる。 χ^2_1 値が表の値を超えたので、平均値と計数値の差の絶対値が一番大きい「254」を除いて、再度計算すると、

$$\bar{C} = 211.7$$

$$\chi^2_2 = 11.93 < \chi^2_{0.05}(8) = 15.50$$

となる。従って、この測定結果では5番目の数値「254」が棄却される。また、 χ^2_2 値は $P=0.975$ の場合と比べても大きいので、データは十分な広がりを持っていると判断できる。

表4-3 χ^2 分布图

ν \ P	0.995	0.975	0.050	0.025	0.010	0.005
1	0.013927	0.019821	3.84146	5.02389	6.63490	7.87944
2	0.010025	0.050636	5.99147	7.37776	9.21034	10.5966
3	0.071721	0.215795	7.81473	9.34840	11.3449	12.8381
4	0.206990	0.484419	9.48773	11.1433	13.2767	14.8602
5	0.411740	0.831211	11.0705	12.8325	15.0863	16.7496
6	0.675727	1.237347	12.5916	14.4494	16.8119	18.5476
7	0.989265	1.68987	14.0671	16.0128	18.4753	20.2777
8	1.344419	2.17973	15.5073	17.5346	20.0902	21.9550
9	1.734926	2.70039	16.9190	19.0228	21.6660	23.5893
10	2.15585	3.24697	18.3070	20.4831	23.2093	25.1882
11	2.60321	3.81575	19.6751	21.9200	24.7250	26.7569
12	3.07382	4.40379	21.0261	23.3367	26.2170	28.2995
13	3.56503	5.00874	22.3621	24.7356	27.6883	29.8194
14	4.07468	5.62872	23.6848	26.1190	29.1413	31.3193
15	4.60094	6.26214	24.9958	27.4884	30.5779	32.8013
16	5.14224	6.90766	26.2962	28.8454	31.9999	34.2672
17	5.69724	7.56418	27.5871	30.1910	33.4087	35.7185
18	6.26481	8.23075	28.8693	31.5264	34.8053	37.1564
19	6.84398	8.90655	30.1435	32.8523	36.1908	38.5822
20	7.43386	9.59083	31.4104	34.1696	37.5662	39.9968
21	8.03366	10.28293	32.6705	35.4789	38.9321	41.4010
22	8.64272	10.9823	33.9244	36.7807	40.2894	42.7956
23	9.26042	11.6885	35.1725	38.0757	41.6384	44.1813
24	9.88623	12.4001	36.4151	39.3641	42.9798	45.5585
25	10.5197	13.1197	37.6525	40.6465	44.3141	46.9278
26	11.1603	13.8439	38.8852	41.9232	45.6417	48.2899
27	11.8076	14.5733	40.1133	43.1944	46.9630	49.6449
28	12.4613	15.3079	41.3372	44.4607	48.2782	50.9933
29	13.1211	16.0471	42.5569	45.7222	49.5879	52.3356
30	13.7867	16.7908	43.7729	46.9792	50.8922	53.6720
40	20.7065	24.4331	55.7585	59.3417	63.6907	66.7659
50	27.9907	32.3574	67.5048	71.4202	76.1539	79.4900
60	35.5346	40.4817	79.0819	83.2976	88.3794	91.9517
70	43.2752	48.7576	90.5312	95.0231	100.425	104.215
80	51.1720	57.1532	101.879	106.629	112.329	116.321
90	59.1963	65.6466	113.145	118.136	124.116	128.299
100	67.3276	74.2219	124.342	129.561	135.807	140.169

(3)Kシグマ検定

Kは標準偏差の幅を示し、2または3とすることが多い。一連の計数値の中で、統計的ゆらぎ以上の変動を示した計数値を検定する方法である。個々の計数値がその組の平均値と比較して、標準偏差のK倍以上の差があるならば、その計数値は放射線以外の誤ったパルスを計測した確率が高いとして棄却する(図4-5)。個々の計数値と平均値との差の絶対値が $K\sigma$ より大きい確率 $P(K\sigma)$ を、代表的なKの値に対して表4-4に示す。

K=2とした場合、計数値が「平均値+2 σ 」を越す(または「平均値-2 σ 」以下となる)確率は5%以下となり、統計的変動により「平均値+2 σ 」以上となる(または「平均値-2 σ 」以下となる)確率は極めて小さいことになる。逆に言えば、統計的なゆらぎによる計数値の変動は、95%±2 σ 内に入ることになる。

T(分)の測定をN回繰り返したとき、 $C_i(i=1, 2, \dots, N)$ が計数された。平均計数率(\bar{n})及びその標準偏差(σ)は次式で与えられる。

$$\bar{n} = 1/N \cdot \sum(C_i/T) = 1/N \cdot \sum n_i \text{ ----- (3)}$$

$$\sigma = \sqrt{\sum(n_i - \bar{n})^2 / (N - 1)} \text{ ----- (4)}$$

個々の計数率値に対して、 $n_i > \bar{n} + K\sigma$ または $n_i < \bar{n} - K\sigma$ のデータは異常値として棄却し、改めて平均値 \bar{n} を計算する。

Kシグマ検定の場合、もし異常値を持っていると偏差の幅が大きくなる。そのため、Kシグマ検定の前にあらかじめカイ二乗検定を行うほうが望ましい。

(例3)

(例2)の測定結果を考える。ここで、5番目の計数値254は χ^2 検定で棄却された。1回の測定時間は50分である。

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_i	193	227	239	226	(254)	217	208	204	209	182
C_i/T	3.86	4.54	4.78	4.52	5.08	4.34	4.16	4.08	4.18	3.64

9個のデータから平均値及びその標準偏差を計算すると、次のようになる。

$$\bar{n} = 4.233 \quad \sigma = 0.355$$

Kを2とおくと、 $\bar{n} + 2\sigma = 4.943$ 、 $\bar{n} - 2\sigma = 3.523$ となり、棄却される計数値はない。

表4-4 一定の偏差を超える確率

K	1.00	1.64	1.96	2.00	3.00
P(K σ)	0.317	0.100	0.05	0.046	0.0026
用語	標準偏差	90%誤差	95%誤差		

計数

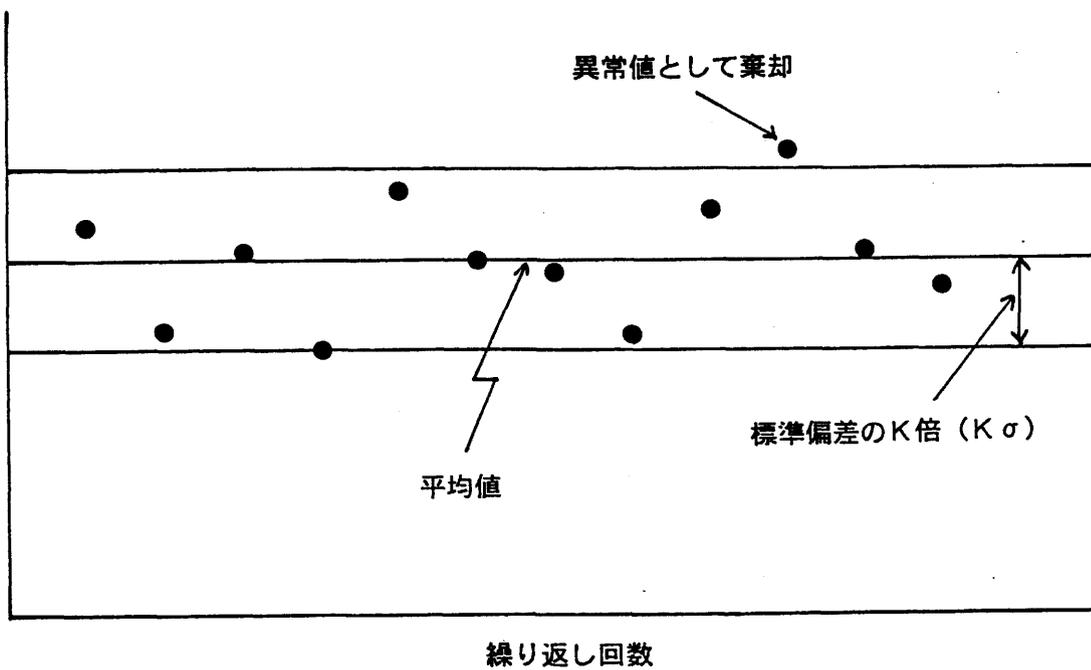


図4-5 測定値のばらつき

4.4.3 放射能濃度の計算

4.4.3.1 トリチウム濃度の計算

放射能濃度は、試料計数率からバックグラウンド計数率を差し引いた後、クエンチング補正曲線から求めた計数効率、測定供試量及び半減期補正係数を用いて算出する。

なお、計算には「4.4.2.3データの棄却検定」に従って、異常値を棄却した残りのデータを用いる。

①試料の計数率(バックグラウンドを含む)

総計数値を測定時間で除し、試料の計数率(バックグラウンドを含む)を求める。

$$\text{試料の計数率(バックグラウンドを含む)(cpm)} = \frac{N_s \pm \sqrt{N_s}}{t_s}$$

ここで、 N_s : バックグラウンドを含む総計数値(カウント)

t_s : 試料の測定時間(分)

②バックグラウンド計数率

試料の計数率と同様総計数値を測定時間で除し、バックグラウンド試料の計数率を求める。

$$\text{バックグラウンド計数率(cpm)} = \frac{N_b \pm \sqrt{N_b}}{t_b}$$

ここで、 N_b : バックグラウンド試料の総計数値(カウント)

t_b : バックグラウンド試料の測定時間(分)

③正味計数率

試料の計数率よりバックグラウンド計数率を引き算し、正味計数率を求める。

$$\text{正味計数率(cpm)} = \left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}}$$

④計数効率

試料について、トリチウム測定と交互に測定される外部標準チャンネル比(ESCR)の平均値を求める。

n 回分の測定データを用いた場合、外部標準チャンネル比は、

$$R_{av.} = \frac{R_1 + R_2 + \dots + R_n}{n}$$

となる。

この値を、「4.4.1.3 クエンチング補正曲線の作成」に従って作成したクエンチング補正

曲線 (ESCR 値と計数効率の関係曲線) の数値式 (2次あるいは3次式) に代入し、試料の計数効率 ($Eff(\%)$) を求める。

⑤放射能濃度の算出

a) 水試料、生物試料の場合

試料中のトリチウム濃度を次式に従って求める。

$$A = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{Eff} \times \frac{1}{60} \times \frac{1000}{V} \times \frac{1}{F}$$

ここで、

A : 試料採取時におけるトリチウムの放射能濃度 (Bq/L)

Eff : 計数効率 (%)

V : 供試量 (ml)

F : 半減期補正係数

$$= \left(\frac{1}{2} \right)^{(t / 12.33)}$$

ただし、 t : 試料採取日から測定日までの経過時間 (年に換算)

12.33 : トリチウムの半減期 (年)

である。

b) 大気試料 (水蒸気状トリチウム) の場合

試料中のトリチウム濃度を次式に従って求める。

$$C_1 = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{Eff} \times \frac{1}{60} \times \frac{1000}{V} \times \frac{1}{F}$$

$$C_{HTO} = \frac{C_1 \times M}{Q \times 1000}$$

ここで、

C_1 : 水蒸気状トリチウム (HTO) 水の水中濃度 (Bq/L)

Eff : 計数効率 (%)

V : 供試量 (ml)、通常は40mlまたは50ml

C_{HTO} : 大気中HTO濃度 (Bq/m³—大気)

M : 大気中水分の捕集水量 (g)

Q : サンプリング流量 (m³)

F : 半減期補正係数

$$= \left(\frac{1}{2} \right)^{(t/12.33)}$$

ただし、 t : 試料採取日から測定日までの経過時間(年に換算)

12.33 : トリチウムの半減期(年)

である。

c) 大気試料 (ガス状 (HT) トリチウム) の場合

試料中のトリチウム濃度を次式に従って求める。

$$C_2 = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{Eff} \times \frac{1}{60} \times \frac{1000}{V} \times \frac{1}{F}$$

$$C_{HT} = \frac{C_2 \times (P + N)}{Q \times 1000} \times \frac{100}{L}$$

ここで、

C_2 : 水素ガス状トリチウム (HT) の酸化により生成されたトリチウム水の水中濃度 (Bq/L)

Eff : 計数効率 (%)

V : 供試量 (ml)、通常は40mlまたは50ml

C_m : 大気中HT濃度 (Bq/m³-大気)

P : パラジウムカラムの重量増加分 (g)

N : 酸化回収水量 (HTカラムの重量増加分) (g)

Q : サンプリング流量 (m³)

L : パラジウム触媒による酸化効率 (%)

F : 半減期補正係数

$$= \left(\frac{1}{2} \right)^{(t/12.33)}$$

ただし、 t : 試料採取日から測定日までの経過時間(年に換算)

12.33 : トリチウムの半減期(年)

である。

4.4.3.2 検出下限値

検出しうる限界の計数率 n_{DL} (cpm) は、正味計数率のもつ計数誤差 σ の K 倍であるとする。すなわち

$$n_{DL} = K \sigma \quad \text{----- (1)}$$

ここで、試料の全計数率を n_s (cpm)、バックグラウンド計数率を n_b (cpm)、試料及びバックグラウンドの測定時間をそれぞれ t_s , t_b (分) とすると、 n_{DL} および σ は次のように表される。

$$n_{DL} = n_s - n_b, \quad \sigma^2 = (n_s/t_s) + (n_b/t_b)$$

これを(1)式に代入し、 n_{DL} について2次方程式を解くと次のようになる。

$$n_{DL} = k/2 \left[k/t_s + \left[(k/t_s)^2 + 4n_b(1/t_s + 1/t_b) \right]^{1/2} \right]$$

検出下限値 A_{DL} (Bq/L) は次式に n_{DL} を代入することにより求められる。

$$A_{DL} = n_{DL}/60 \cdot 1/E \cdot 1/V \cdot 10^5$$

ただし、 E は計数効率(%)、 V は測定供試量(ml)である。

— 計算例 —

$K=3$ 、 $n_b=3.0$ cpm、 $E=25\%$ 、 $t_b=1000$ 分、 $V=50$ mlとした場合、試料の測定時間に対する検出下限値の推移を図4-6に示す。

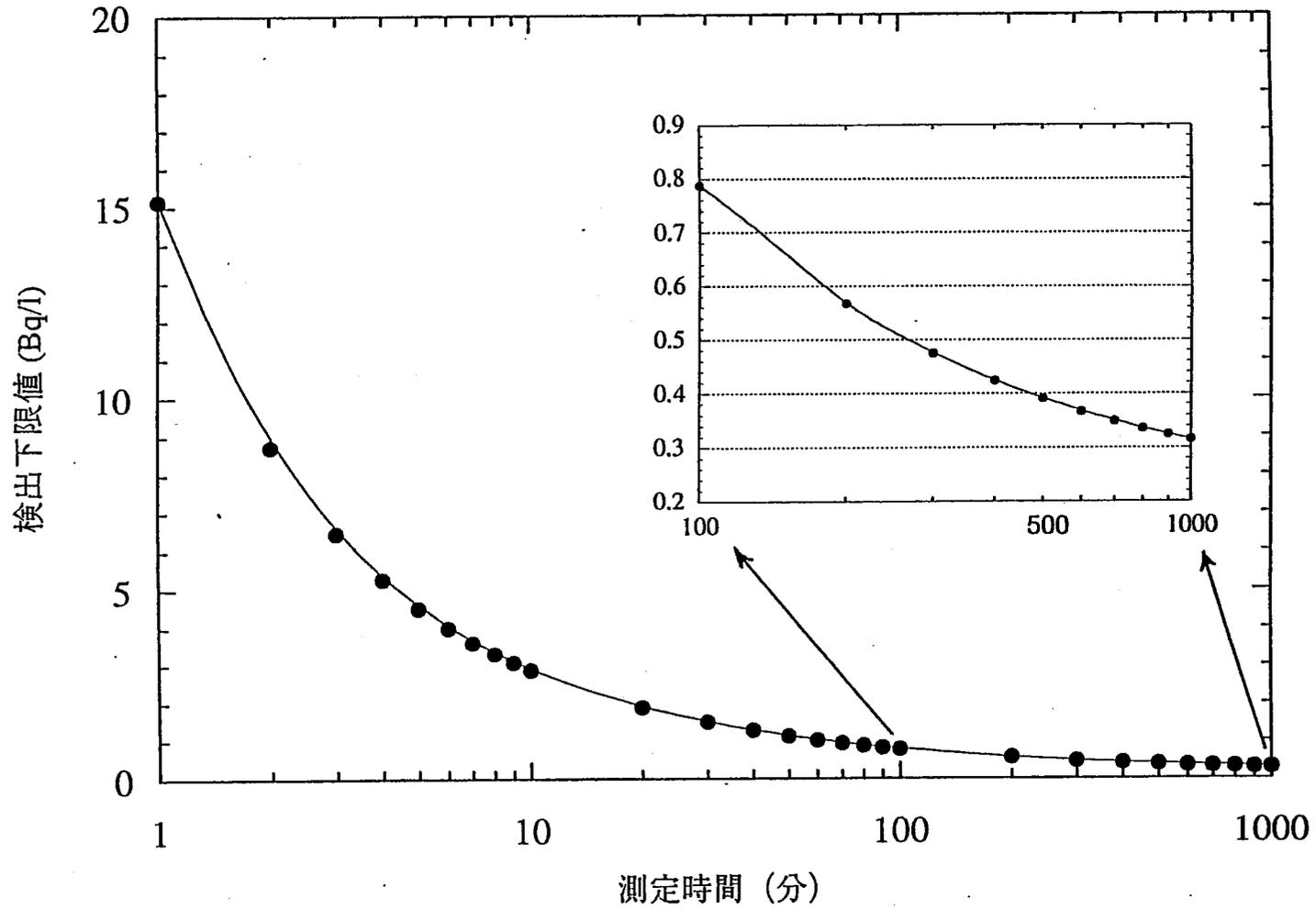


図4-6 トリチウムの検出下限値と測定時間

BG 計数率 : 3.0cpm 測定供試量 : 50ml

BG 測定時間 : 1000 分 効率 : 25 % として計算した。

(参考) 電解濃縮法

現在の環境水のトリチウム濃度レベルは非常に低く、低バックグラウンド用液体シンチレーションカウンタの検出下限値（1Bq/L程度）とほぼ同程度である。そのような試料を精度よく分析するには、トリチウムを濃縮する必要がある。水素同位体の濃縮法の中では、水を電気分解する方法（電解濃縮法）が設備及び操作とも比較的簡単であるため広く用いられている。

本マニュアルでは、従来より行われてきた金属電極を用いてアルカリ水溶液を電解する方法と最近開発された固体高分子電解質を用いた電解濃縮法について記載した。

〔参考1〕 金属電極を用いた電解濃縮法

分析試料を予め蒸留精製し、過酸化ナトリウムを加えてアルカリ電解溶液とする。この電解溶液中に鉄（陰極）、ニッケル（陽極）を用いた金属電極を浸し、電解濃縮を行う。

トリチウム濃縮率は、試料と同一条件で濃度既知のトリチウム水溶液を電解し、電解前後のトリチウム残留率（または回収率）と個々の試料の体積濃縮比（減容比）より算出する。

1. 電解用試料の調製

- ・装置 減圧蒸留装置一式（図1-2参照）
- ・理化学器材 ガラス容器、電子天秤（最小目盛り0.0001g及び0.01g）、定量ピペット
- ・試薬 過酸化ナトリウム（顆粒状、純度95%以上）、硝酸銀、純水
トリチウム標準溶液（使用時点での濃度が10Bq/L程度のもの）

1.1 トリチウム濃度既知試料の調製

- (1) 洗浄・乾燥済みのガラス容器に過酸化ナトリウムを2.53g加え、少量の純水で溶解する。
- (2) (1)のガラス容器にトリチウム標準溶液10mlを正確に加える。このとき、小数点以下4桁まで重量（g）で正確に秤量する。
- (3) 秤量しながら、505.00gになるまで純水を加える。
- (4) (1)～(3)の操作を繰り返し、トリチウム濃度既知試料を2試料調製する。

1.2 分析試料の調製

- (1) 分析試料約600mlに過マンガン酸カリウム及び過酸化ナトリウムを加え、減圧蒸留

し精製する。

- (2) 減圧蒸留後、蒸留液の一部に硝酸銀溶液を加え白濁しないことを確認する。
- (3) 洗浄・乾燥済みのガラス容器に過酸化ナトリウムを2.53 g 加え、蒸留した試料水の一部で溶解する。
- (4) 秤量しながら、試料水を505.00gになるまで加えて、電解用試料水を作製する。
- (5) 分析試料が複数の場合は、(1)～(4)の操作を繰り返す。

2. 電極のエッチング

- ・ 理化学器材 電解セル一式（ガラス製セル及び電極；参図1-1）、ヒーティングガン
電子天秤（最小目盛り0.01 g）、ビニールテープ
- ・ 試薬 塩酸（10M、使用の都度調製する。）、純水

2.1 電極の洗浄

- (1) 電極を10M塩酸中に正確に1分間浸し、表面を溶解する。
- (2) 水道水（温水）で電極を手早く洗浄し、付着した塩酸を洗い落とす。
- (3) 純水で電極を洗浄する。
- (4) シリコン栓やガス排気孔に付着した水分をふき取る。
- (5) ヒーティングガン等で電極を乾燥させる。
- (6) 電極が複数の場合は、(1)～(5)の操作を繰り返す。

2.2 電解液の調製

- (1) 洗浄・乾燥済みのガラス製電解セルの重量（#1）をはかる。
- (2) 秤量しながら、電解用試料水を500.00g加え、この時の重量を#2とする。
- (3) 洗浄・乾燥済みの電極を(2)のガラス製電解セルに差し込み、この時の重量を#3とする。
- (4) シリコン栓をガラス製セルの口の部分に密着させ、その周りをビニールテープで巻き、ガスが漏れないようにする。
- (5) 電解用試料が複数の場合は、(1)～(4)の操作を繰り返す。
- (6) 同様にして、トリチウム濃度既知試料についても、電解セルへ秤量する。

3. 電解濃縮操作

- ・ 装置 電解濃縮装置一式（以下に示す装置及び理化学器材で構成する。）

水槽、クーリングユニット、固定用ホルダー、銅線
シリコンチューブ（排気用）、直流電源、積算電流計
電解濃縮装置の構成例を参図1-2に示す。

・操作

- (1) 4～5℃程度に冷却した水槽中に各電解セルを浸し、浮力により動かないよう固定する。
各電極端子を銅線で直列につなぐ。
- (2) 発生ガス（酸素水素爆鳴気）を屋外に導くためのシリコンチューブを、ガス排気孔に取り付ける。
- (3) 直流電源と電極端子を接続する。
- (4) 積算電流計のリセットボタンを押し、積算電流（AH）の表示をゼロにする。
- (5) 直流電源のスイッチを入れ、電流を1A程度流し、電気分解が開始していることを確認する。
- (6) 電流を5Aに設定し、電解液が約100mlになるまで約240時間（約10日間）電解を続ける。
- (7) 電解液が100ml前後になったら、電流を徐々に下げ（2A程度）、電解液が約55mlになるまでさらに電解を続ける。この場合、積算電流計で流した電気量をチェックし、最終的に積算電流1300AHで電解を停止する。電解に要する時間は約14日間である。
- (8) 電流を0Aにし、直流電源のスイッチを切る。
- (9) シリコンチューブ、銅線及びホルダーを取り外し、電解セルを水槽から取り出し、電解セルの外壁に付着した水分を十分ふき取る。

4. 測定試料の調製及び液体シンチレーション測定

- ・装置 液体シンチレーションカウンタ（LSC）、インキュベータ（恒温槽）
- ・理化学器材 ナス型フラスコ（100ml）、常圧蒸留装置一式（図3-6参照）
測定バイアル（テフロンバイアル等）
- ・試薬 沸石、乳化シンチレータ、無トリチウム水

・操作

- (1) ビニールテープを取り外し、電解セル内部の水素ガスを空気と置換した後、重量（W4）を秤量する。
- (2) 電解濃縮した試料水をナス型のフラスコに移し、塩化鉛を約1g加えてアルカリを中和後（赤褐色の水酸化鉛の沈殿が生成）、沸石を少量加える。

- (3) 常圧蒸留装置を組み立て、(2)のナス型フラスコを接続し、乾固するまで蒸留する。
蒸留後に残る乾固物は、酸化鉛である。蒸留後のpHを確認する(アルカリ性が強いと液体シンチレーション測定妨害になる)。
- (4) 蒸留液(40~50ml)を測定バイアルに秤取し、乳化シンチレータ(50~60ml)を加え、十分振り混ぜ均一にする。使用する乳化シンチレータによっては、加温を必要とする場合もある。
- (5) 同時に無トリチウム水でバックグラウンド用試料を2つ調製する。
- (6) 測定試料は15℃前後に保ったインキュベータ内で一昼夜~1週間程度放置する。
- (7) 測定試料をLSCの所定の場所にセットする。
- (8) 500~1000分間程度を目安として、測定を行う。
- (9) トリチウム濃度既知試料についても同様に調製し、測定する。但し、十分な計数率が得られることから、200分間程度測定すればよい。

5. トリチウム濃度の計算

- (1) トリチウム濃度既知試料の計数率よりバックグラウンド計数率を差し引き、正味計数率を求める。
- (2) 計数効率、測定供試量及び減衰補正係数より、濃縮後のトリチウム濃度既知試料のトリチウム濃度 T_f (Bq/ml) を算出する。減衰補正日は電解終了日とする。
- (3) 電解前のトリチウム濃度既知試料のトリチウム濃度 T_i を算出し、トリチウム濃縮率 $F_{sto} = T_f / T_i$ 及びトリチウム残留率 $R (= T_f \cdot V_f / T_i \cdot V_i)$ を算出する。
- (4) 同様に、分析試料について正味計数率を求める。
- (5) 各分析試料について、その計数効率、測定供試量及び減衰補正係数より、濃縮後のトリチウム濃度を算出する。
- (6) 各分析試料の体積濃縮比 $N (= V_i / V_f)$ 及び(3)で求めた R より各分析試料のトリチウム濃縮率 F_{sample} を求める。
- (7) (5)のトリチウム濃度を(6)で求めたトリチウム濃縮率 F で除し、濃縮前の分析試料水のトリチウム濃度を算出する。
- (8) 測定試料が複数個ある場合は、(4)~(7)の操作を繰り返す。

6. トリチウム濃度の計算例

金属電極を用いた電解濃縮法におけるトリチウム濃度の計算例を以下に示す（参表1-1参照）。

6.1 アルカリ電解溶液及び電解セルの準備

1) 共栓付き三角フラスコに過酸化ナトリウムを2.53 gを秤取る。

2) これに蒸留済みの試料水を加えて505 gの電解液を調製する。

$$505.00 \text{ g (Na}_2\text{O}_2\text{+試料水)}$$

3) ガラス製電解セルの重量を測定し、 $W1$ とする。

$$W1 = 505.07 \text{ g}$$

4) ガラス製電解セルに2)で調製した電解液を500 g加え、その時の重量を $W2$ とする。

$$W2 = W1 + \text{試料水 (500.00 g)} = 1005.07 \text{ g}$$

5) これに金属電極を挿入して、重量を測定し、 $W3$ とする。

$$W3 = W2 + \text{金属電極 (397.83 g)} = 1402.90 \text{ g}$$

6) 電解後の全重量（ガラス製セル+電解濃縮液+金属電極）を秤り、 $W4$ とする。

$$W4 = 962.69 \text{ g}$$

7) スタンダード試料についても同様の操作を行う。

6.2 電解濃縮率の計算

1) 電解前の試料水の重量 V_i を計算する。

$$\begin{aligned} V_i &= (W2 - W1) \times 0.995^{*1} \\ &= (1005.07 - 505.07) \times 0.995 \\ &= 497.5 \text{ g} \end{aligned}$$

2) 電解後の濃縮水の重量 V_f を計算する。

$$\begin{aligned} V_f &= V_i - (W3 - W4) \\ &= 497.5 - (1402.90 - 962.69) \\ &= 57.29 \text{ g} \end{aligned}$$

3) 水1gを電解するのに必要な積算電流値は2.98 AHであるので、実際に流した積算電流値より計算される理論値（電解される水の重量の理論値）を計算する。

*1：アルカリ電解液中の試料水の割合。[解説5]参照。

$$\text{積算電流値} = 1296.82 \text{ AH}$$

$$\text{理論値} = 1296.82 / 2.98 = 435.17 \text{ g}$$

- 4) 電解された水の重量 (実験値 ; $V_i - V_f$) と理論値との差を計算し、熱による蒸発損失量を把握する。通常5 g程度の蒸発損失が見られる。

$$\begin{aligned} \text{実験値} - \text{理論値} &= (V_i - V_f) - 435.17 \\ &= (497.5 - 57.29) - 435.17 \\ &= 5.04 \text{ g} \end{aligned}$$

- 5) 体積濃縮比 N を計算する。

$$\begin{aligned} N &= V_i / V_f \\ &= 497.5 / 57.29 \\ &= 8.68 \end{aligned}$$

- 6) スタンダード試料についても同様に V_i 、 V_f 及び N を計算する。

$$\text{STD-43 : } V_i = 497.5 \text{ g} \quad V_f = 58.03 \text{ g} \quad N = 8.57$$

$$\text{STD-44 : } V_i = 497.5 \text{ g} \quad V_f = 57.49 \text{ g} \quad N = 8.65$$

- 7) 電解前のスタンダード試料の全放射エネルギーを電解濃縮終了日に対して半減期補正したものを $T_i \cdot V_i$ として計算する。STD-43について以下に計算例を示す。

$$\begin{aligned} \text{分取したトリチウム標準溶液 } V_a(\text{g}) \text{ 中のトリチウム量 } T_i \cdot V_a \\ &= 10.750 \text{ Bq/g}^* \times 9.9790 \text{ g} \\ &= 107.28 \text{ Bq} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{電解セル中の電解液 } V_b(\text{g}) \text{ 中のトリチウム量 } T_i \cdot V_b \\ &= 107.28 \text{ Bq} \times (W_2 - W_1) / (\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{試料水}) \\ &= 107.28 \times (1034.22 - 534.22) / 505.00 \\ &= 106.21 \text{ Bq} \end{aligned}$$

$$\text{半減期補正係数 } DF^{*3} = 0.91095$$

$$T_i \cdot V_i = T_i \cdot V_b \times DF$$

$$= 106.21 \times 0.91095$$

$$= 96.755 \text{ Bq} \quad \dots \text{STD-43}$$

同様にSTD-44についても計算する。

*2 : トリチウム標準溶液の値付け日 (1996.5.9) における濃度。

*3 : トリチウムの半減期を12.33年として計算する。

$$Ti \cdot Vi = 96.130 \text{ Bq} \cdots \text{STD-44}$$

8) 電解前のスタンダード試料のトリチウム濃度 Ti を計算する。

$$\begin{aligned} Ti &= Ti \cdot Vi / Vi \\ &= 96.755 / 497.5 \\ &= 0.1945 \text{ Bq/g} \cdots \text{STD-43} \\ Ti &= 0.1932 \text{ Bq/g} \cdots \text{STD-44} \end{aligned}$$

9) 液体シンチレーションカウンタを用いて濃縮後のスタンダード試料中のトリチウム濃度 (Tf^*) を実測する。

$$\text{STD-43} : Tf = 1.223 \text{ Bq/ml}$$

$$\text{STD-44} : Tf = 1.233 \text{ Bq/ml}$$

10) トリチウム濃縮率 Tf / Ti を計算する。

$$\text{STD-43} : Tf / Ti = 1.223 / 0.1945 = 6.29$$

$$\text{STD-44} : Tf / Ti = 1.233 / 0.1932 = 6.38$$

11) トリチウム残留率 $R (= Tf \cdot Vf / Ti \cdot Vi)$ を計算する。

$$\text{STD-43} : R = Tf \cdot Vf / Ti \cdot Vi = 1.223 \times 58.03 / 96.755 = 0.7337$$

$$\text{STD-44} : R = Tf \cdot Vf / Ti \cdot Vi = 1.233 \times 57.49 / 96.130 = 0.7371$$

12) R の平均値を求め、試料水のトリチウム濃縮率 F を計算する。

$$\bar{R} = (0.7337 + 0.7371) / 2 = 0.7354$$

$$F = N \times R = 497.5 / 57.29 \times 0.7354 = 6.39$$

6.3 トリチウム濃度の計算

1) 電解後の試料のトリチウム濃度を計算する。

$$\text{例 } 1.6318 \pm 0.20096 \text{ Bq/L}$$

2) トリチウム濃縮率 F (例 6.39) で除す。

$$0.25537 \pm 0.03145 \text{ Bq/L}$$

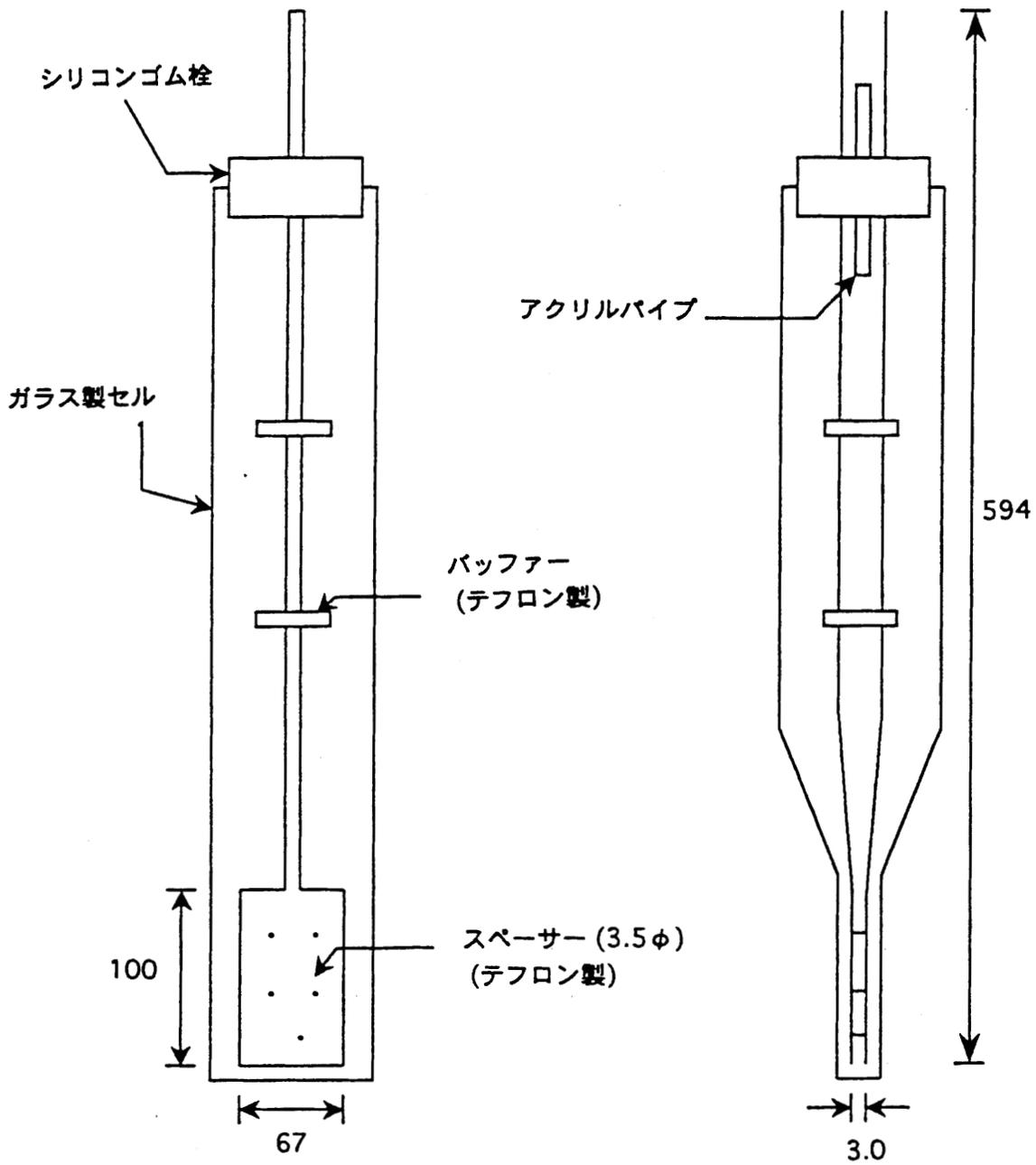
3) 試料採取日に半減期補正する。(例 経過日数 = 154日)

$$DF = 0.976581$$

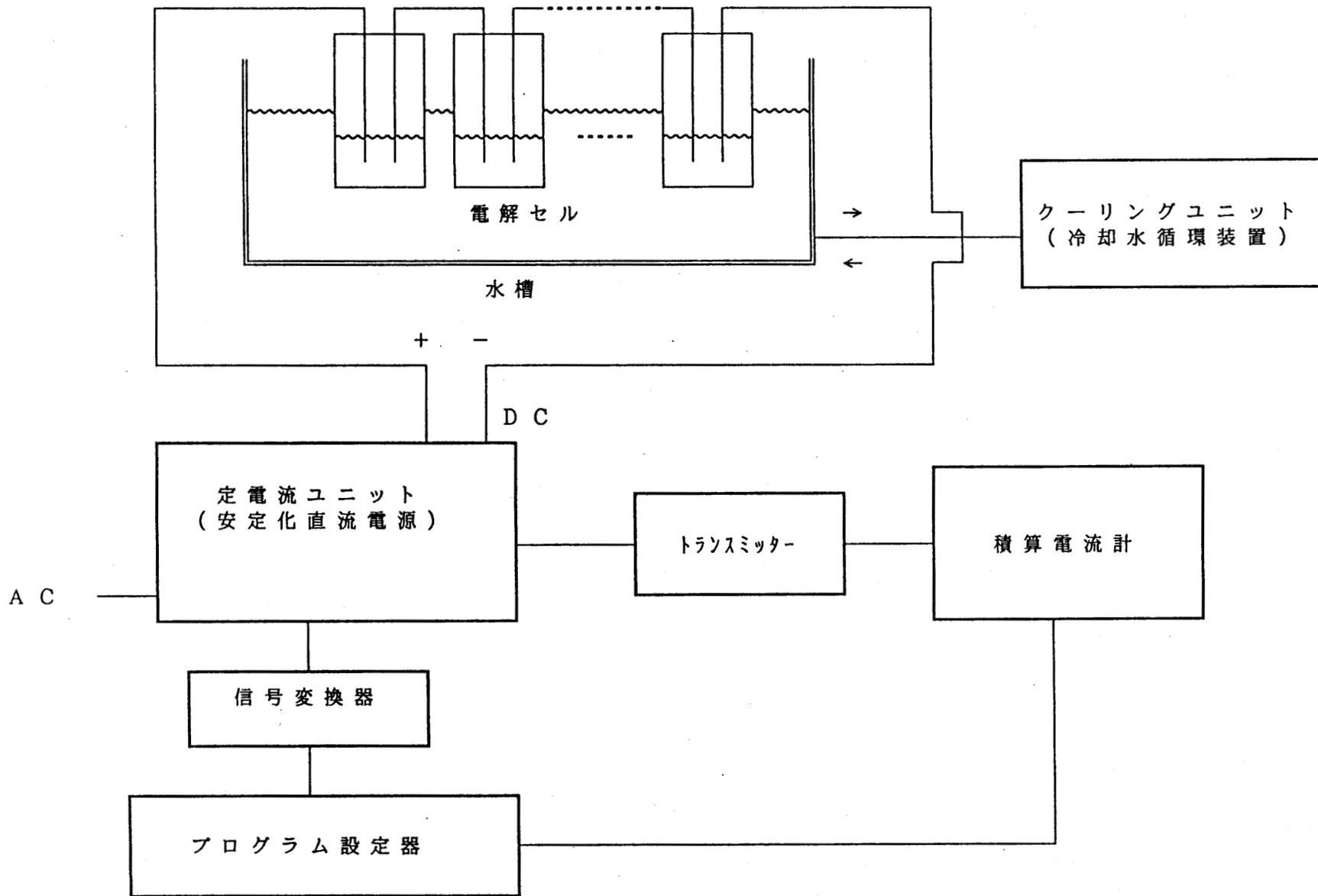
$$0.26149 \pm 0.03220 \text{ Bq/L}$$

*4: 電解終了日に半減期補正したトリチウム濃度である。

単位：mm



参図1-1 電極及びガラス製電解セルの形状の例



参図1-2 電解濃縮装置構成の例

参表1-1 トリチウム電解濃縮用記録簿の例

トリチウム電解濃縮記録簿

試料調製日: 1997.12.22	電解開始日: 1997.12.22	A・H= 1296.82 (÷ 2.98 435.17)	電極名: A
	電解終了日: 1998.1.5		電源番号: 2

試料セルNo	試料名	試料番号	Na ₂ O ₂ (2.53g)	Na ₂ O ₂ +試料水 (505g)	セル (W1)	セル+電解液 (W2-W1+500)	W2+電極 (W3)	電解後 (W4)	Vi	Vf	実験値 -理論値	N (Vi / Vf)	F (N・R)	バイアル 重量(g)	バイアル+試料 重量(g)	供試量 (ml)
2	海水	97AWHE-151	2.53	505.00	505.07	1005.07	1402.90	962.69	497.5	57.29	5.04	8.68	6.39	27.11	77.11	50.00
3	降雨水	97AGHE-152	2.53	505.02	512.71	1012.71	1391.07	951.00	497.5	57.43	4.90	8.66	6.37	26.96	76.96	50.00
4	河川水	97VGHE-121	2.53	505.00	529.36	1029.36	1425.13	985.38	497.5	57.75	4.58	8.62	6.34	27.18	77.18	50.00
5	海水	97GWHE-84	2.53	505.01	518.29	1018.29	1415.05	975.88	497.5	58.33	4.00	8.53	6.27	27.04	77.04	50.00
6	海水	97GWHE-85	2.53	505.02	526.62	1026.62	1431.05	991.18	497.5	57.63	4.70	8.63	6.35	27.54	77.54	50.00
7	海水	97GWHE-86	2.53	505.00	533.97	1033.97	1432.88	992.87	497.5	57.49	4.84	8.65	6.36	27.03	77.03	50.00
8	海水	97GWHE-87	2.53	505.00	528.49	1028.49	1421.12	981.28	497.5	57.66	4.67	8.63	6.35	27.12	77.12	50.00
10	海水	97GWHE-88	2.53	513.23	528.36	1028.36	1465.01	1025.29	497.5	57.78	4.58	8.61	6.33	27.51	77.51	50.00

STD番号	STD+Vial(g)	vial(g)	STD(g)	TIVi(Bq)
43	27.3106	17.3316	9.9790	96.755
44	27.2695	17.3544	9.9151	96.130

10.750	Bq/g at	1996.5.9
9.7928	Bq/g at	1998.1.5

H.L.(Y)	12.33
DAY=	606
DF=	0.910947

STDセルNo	STD番号	Na ₂ O ₂ (2.53g)	Na ₂ O ₂ +試料水 (505g)	セル (W1)	セル+電解液 (W2-W1+500)	W2+電極 (W3)	電解後 (W4)	Vi	Vf	実験値 -理論値	N (Vi / Vf)	Ti (Bq/g)	Tf (Bq/ml)	Tf/Ti	R	バイアル 重量(g)	バイアル+試料 重量(g)	供試量 (ml)
1	43	2.53	505.00	534.22	1034.22	1459.39	1019.92	497.5	58.03	4.30	8.57	0.1945	1.223	6.29	0.7337	27.34	77.34	50.00
9	44	2.53	505.03	505.27	1005.27	1391.02	951.01	497.5	57.49	4.84	8.65	0.1932	1.233	6.38	0.7371	27.28	77.28	50.00
														6.33	0.7354			

$V_i = (W_2 - W_1) \cdot 0.995$

$V_f = V_i - (W_3 - W_4)$

実験値-理論値 = $(V_i - V_f)$ - 理論値

TIV_i = 電解終了日のスタンダードの放射能濃度

$N = V_i / V_f$: 体積濃縮比

$R = TIV_i / TIV_f$: 2つのスタンダードの平均値 (トリチウム残留率)

$F = N \cdot R$: それぞれの試料の濃縮率

〔参考2〕 固体高分子電解質を用いた電解濃縮法

電解前後のトリチウム濃度 T_i 、 T_f と水の減容比 V_i/V_f の関係式は次式のように表される。
ここで、 β_a は見かけのトリチウム分離係数である。

$$Z = T_f/T_i = (V_i/V_f)^{(1-1/\beta_a)}$$

もし、 V_i 、 V_f および β_a のいずれもが一定値であるなら、濃縮倍率 T_f/T_i も一定値となる。
この場合、 V_f および β_a の値は不明なままでよい。

固体高分子電解質 (SPE) を用いた電解濃縮装置は濃縮量 V_f が電解毎に一定量となるように造られている。また、電極も酸化あるいは溶出などしにくい材料であり、蒸発損失も最低限に制御されていることから、 β_a も一定値となることが期待できる。

実際には、トリチウム濃度 T_i が既知である試料水 V_i を用いて、電解濃縮実験を繰り返して T_f/T_i が一定になるかどうか確認すればよい。実測される T_f/T_i の変動には電解毎の V_f の変動、電極部の温度および電極状態の影響を受けた β_a の変動などが全て含まれてくる。これまでの報告では T_f/T_i の変動係数は4%以下である。

従って、初期水量 V_i さえ一定量に計量して電解すれば、未知試料水の濃度算出には濃縮倍率 Z および濃縮水の実測値 T_f だけが必要となる。

濃縮倍率 Z は濃度既知の試料水であらかじめ決定しておけばよい。

未知試料水の電解濃縮操作では、はじめに一定量の試料水を計量するだけで数値を記録する作業はない。

1. 装置のトリチウム除去洗浄

- ・装置 固体高分子電解濃縮装置一式（参図2-1）
- ・理化学器材 脱脂綿、ガラス製容器（試料水保存用）
- ・試薬 無トリチウム水
- ・操作

- (1)脱脂綿等*¹でセルの壁面を拭く。
- (2)セルに純水300ml程度を加えて、電流10A位で10分程度洗浄のための電解を行う。
- (3)試料水取り出し口のバルブを開け、純水を排水する。
- (4)再び、純水300ml程度を加えて、洗浄電解を繰り返す。
- (5)セルに無トリチウム水300ml程度を加えて、同様に洗浄電解を行う。
- (6)試料水取り出し口のバルブを開け、電極内に液が残る程度に排水する。
- (7)セルの壁面を脱脂綿等で拭く。
- (8)電極内部に液が残らないように充分排水する。
- (9)直ちに蒸留済みの試料水1000gを試料水タンクに入れる*²。

2. 電解濃縮操作

- ・装置 固体高分子電解濃縮装置一式（参図2-1及び2-2）
- ・理化学器材 冷却ファン（電極部冷却用）、脱脂綿、ガラス製容器（試料水保存用）
100mlナス型フラスコ
- ・試薬 無トリチウム水
- ・操作

- (1)電解濃縮装置のブレーカーを入れる。
- (2)排気ガス口部の電子冷却器が設定温度（1～2℃）に下がるまで待つ。
- (3)整流器の電源を入れ、アウトプットキーを押す。
- (4)電解ボタンを押す。
- (5)整流器前面の電流及び電圧のつまみを回し、電流を10A程度に設定し電解を開始する。

*1：濃縮水が付着した脱脂綿は、トリチウム水蒸気による室内汚染を防止するため、速やかに大量の水道水で洗い流す。

*2：長時間、電極内部に液が無い状態は避ける（電解質膜を乾燥させないようにする）。

- (6) 電極部を冷やすための冷却ファン*³のスイッチを入れる。
- (7) 電流を徐々に上げ、最終的に50Aまで上げる。
- (8) 試料水1000g、電解電流50Aの条件では、約3日後に自動停止*⁴する。
- (9) 電解終了後、セル壁面に付着した水滴が落ち、電解終了ランプが消えるのを待つ。
- (10) 電解ボタンを押し、10A程度で再電解する。
- (11) 電解終了後、電流及び電圧のつまみをゼロにし、整流器のアウトプットキー及び電源を切る。
- (12) 装置の電源を切る。
- (13) 試料水取り出し口のバルブを開け、濃縮水*⁵を100mlナス型フラスコに入れる。
- (14) 次回の電解濃縮のために、1. で記載した装置の洗浄を行う。
- (15) 高濃度のトリチウム水を電解したときは、メモリー効果が消失したことを確認しておく。〔解説6〕参照。

3. 測定試料の調製及び液体シンチレーション測定

- ・ 装置 常圧蒸留装置一式、電子天秤（最小目盛り0.01g）
 インキュベータ（恒温槽）
 低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタ（以下LSC）
- ・ 理化学器材 測定用バイアル
- ・ 試薬 沸石、乳化シンチレータ
- ・ 操作

- (1) 常圧蒸留装置を組み立てる（図3-6参照）。
- (2) 濃縮水の入ったナス型フラスコに沸石を加え、蒸留装置にセットする。
- (3) 冷却水を流し、スライダックの電圧を上げ、蒸留を開始する。

*3：機種によっては、冷却ファン付属のタイプがあり、電解ボタンを押すと自動的にファンが働くものもある。

*4：電解液が、センサーレベルに達した状態が3分以上続くと、電流は自動的に流れなくなる。

*5：濃縮水は60ml程度取れるように、センサーの位置を予め決めておく。

- (4) 全量を蒸留した後、留出液に乳化シンチレータを加える*⁶。
- (5) 振り混ぜて、測定試料を均一化*⁷させる。
- (6) 試料調製後、一昼夜～1週間程度インキュベータ等の15℃前後に保った冷暗所に放置する。
- (7) 測定試料をLSCの所定の場所にセットする*⁸。
- (8) 500～1000分間程度を目安として、測定を行う。

4. トリチウム濃度の計算

- (1) 「4.4.3.1トリチウム濃度の計算」に従い、測定試料の計数率よりバックグラウンド計数率を差し引き、正味計数率を求めたのち、計数効率及び測定供試量より濃縮水のトリチウム濃度を算出する。
- (2) (1)で求めた濃縮水のトリチウム濃度を、装置定数 Z^* ⁹ ($= T_f / T_i$) で除し、分析試料のトリチウム濃度を算出する。

*6：測定用バイアルに100mlバイアル、乳化シンチレータにウルチマコールト[®]LLTを使用する場合、留出液50mlにウルチマコールト[®]LLTを50ml加える。

*7：乳化シンチレータにアクアゾル2を使用する場合は、均一化させるのに加温する必要がある。

*8：測定用バイアルにテフロンバイアルを使用する場合、静電気の影響を受けることがあるので、測定の前に静電気除去スプレーを使用する方がよい。また、LSCの中には、静電気除去機能をもつ機種もあり、併せて使用の方がよい。

*9：装置定数 Z は、濃縮前後のトリチウム濃度の比 (T_f / T_i) のことである。濃度既知 (約10Bq /L) の試料水を数回電解濃縮して濃縮後のトリチウム濃度を実測し、電解前後のトリチウム濃度比を求め、その平均値を使用する。

5. 装置定数及びトリチウム濃度の計算例

5.1 装置定数Zの決定

(1)濃度既知 (約10Bq/L) のトリチウム水を調製する。

- 1) 値付けされたトリチウム水 (10.750 Bq/g at 1996.5.9) を6.6413g分取する。
- 2) 無トリチウム水を加えて1) で分取したトリチウム水を希釈し、6211.4gにする。
- 3) 調製したトリチウム水のトリチウム濃度を以下のように計算する。

$$10.750 \text{ (Bq/g)} \times 6.6413 \text{ (g)} / 6211.4 \text{ (g)} \times 1000 \text{ (g/L)} \\ = 11.494 \text{ (Bq/L at 1996.5.9)} \cdots Ti$$

- 4) トリチウム水を1000.00g (=Vi) 秤取り、電解濃縮する。

(2)電解濃縮後のトリチウム濃度を求める。

- 1) 液体シンチレーションカウンタより得られた、濃縮水の計数率よりバックグラウンド計数率を差し引き、正味計数率を求める。

$$\text{濃縮水の計数率 (cpm)} \quad 69.27 \pm 0.3722$$

$$\text{バックグラウンド計数率 (cpm)} \quad 3.958 \pm 0.06291$$

$$\text{正味計数率 (cpm)} \quad 65.31 \pm 0.3775$$

- 2) 正味計数率、計数効率及び測定供試量より濃縮後のトリチウム濃度を計算する。

$$\text{計数効率 (\%)} \quad 25.60$$

$$\text{測定供試量 (ml)} \quad 50.00$$

$$\text{濃縮後のトリチウム濃度 (Bq/L)}$$

$$= [65.31 \pm 0.3775] \text{ (cpm)} / 25.60 (\%) \times 100 / 60 / 50.00 \text{ (ml)} \times 1000 \\ = 85.04 \pm 0.4915$$

- 3) 得られた濃縮水のトリチウム濃度を基準日 (値付け日) に減衰補正する。但し、トリチウムの半減期として12.33年を使用する。

$$\text{計測日} \quad 1998.1.13$$

$$\text{基準日} \quad 1996.5.9$$

$$\text{経過日数} \quad 614 \text{ 日}$$

$$\text{減衰補正係数} \quad 0.9098 \text{ (} = \exp(-0.693 \times 614 / (12.33 \times 365.25)) \text{)}$$

$$\text{減衰補正後のトリチウム濃度 (Bq/L)} = [85.04 \pm 0.4915] / 0.9098$$

$$= 93.47 \pm 0.540 \cdots Tf$$

(3)装置定数 $Z (= Tf / Ti)$ を求める。

1) (1)で算出した Ti 及び(2)で計測された Tf より装置定数 Z を求める。

$$Z = Tf / Ti = 93.47 / 11.494 = 8.132$$

2) 以上 Z を求める一連の操作を計5回行い、その平均値を装置定数として使用する。

5.2 分析試料水中のトリチウム濃度計算

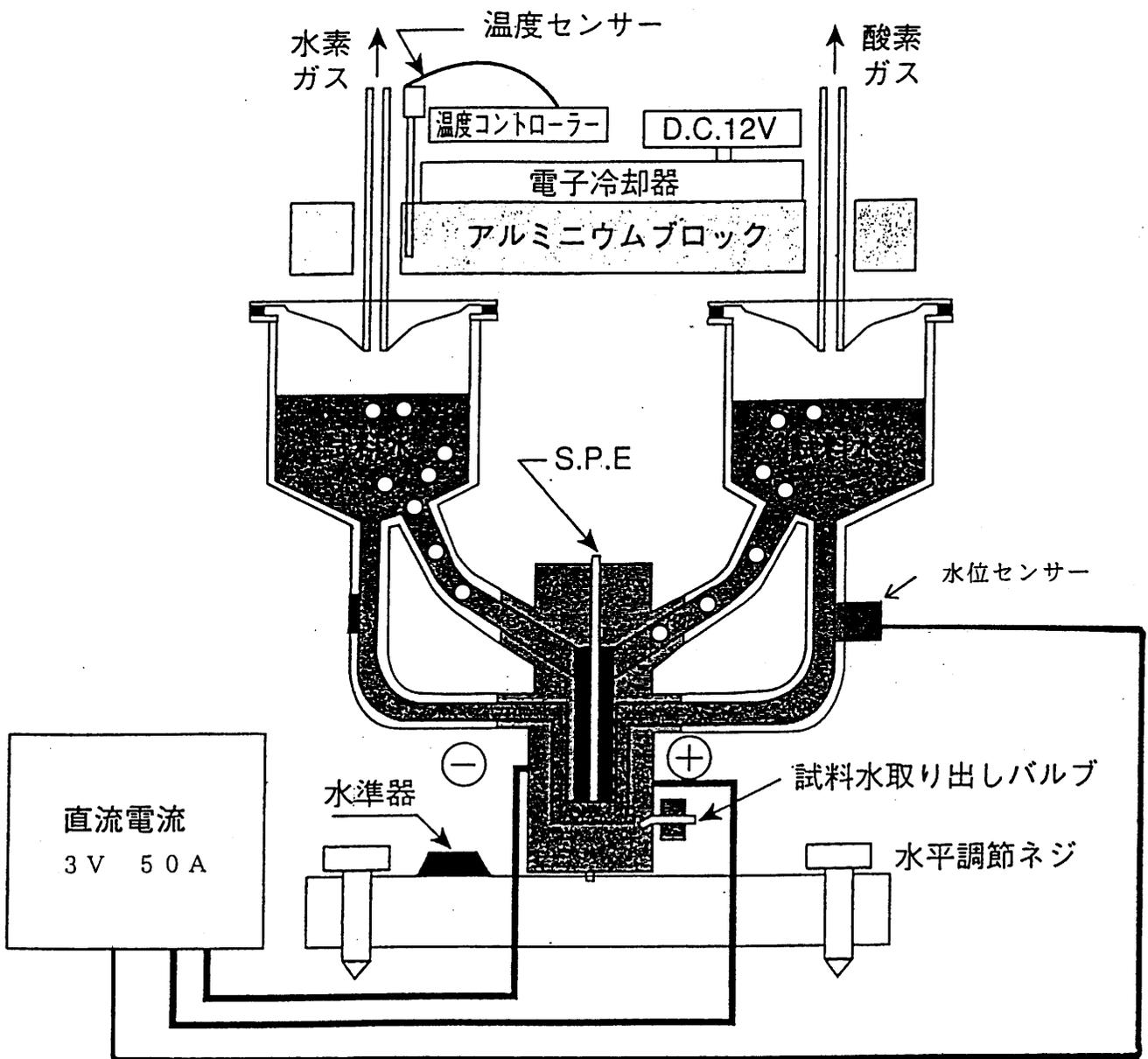
1) 蒸留済みの分析試料水1000.00g ($= Vi$) を秤取り、電解濃縮する。

2) 液体シンチレーションカウンタを用いて、濃縮後の試料水のトリチウム濃度を算出する。算出方法は、(2)-3)に記載した通りである。

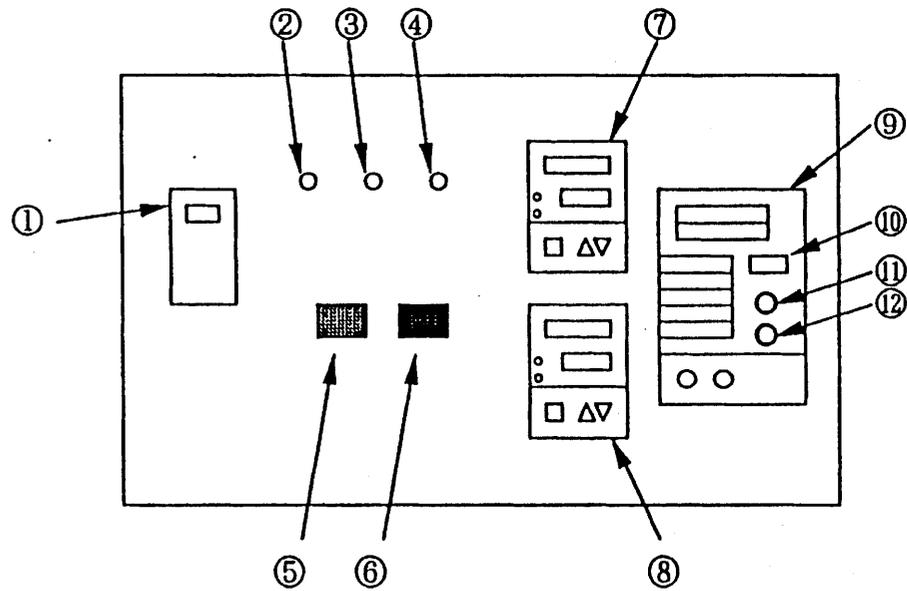
$$\text{濃縮後のトリチウム濃度 (mBq/L)} = 617.2 \pm 152.3$$

3) 2) で得たトリチウム濃度を装置定数 $Z (= 8.414)$ で除して、分析試料水のトリチウム濃度を算出する。

$$\begin{aligned} \text{分析試料水のトリチウム濃度 (mBq/L)} &= [617.2 \pm 152.3] / 8.414 \\ &= 73.4 \pm 18.1 \end{aligned}$$



参図2-1 トリチウム自動濃縮装置の模式図



- ① 電源スイッチ
- ② 電源ランプ (緑)
- ③ 電解中ランプ (赤)
- ④ 電解終了/液切れランプ (赤)
- ⑤ 電解ボタン (緑)
- ⑥ リセットボタン (赤)
- ⑦ 電子温度調節器 (水素側)
- ⑧ 電子温度調節器 (酸素側)
- ⑨ 整流器
- ⑩ アウトプットキー
- ⑪ 電圧調節用つまみ
- ⑫ 電流調節用つまみ

参図2-2 トリチウム自動濃縮装置の制御パネル

(解説)

〔解説1〕 大気中トリチウム分析法に関する検討結果

モレキュラーシーブを吸湿剤とする大気中トリチウム捕集装置を用いて、水蒸気状トリチウム(HTO)及び水素ガス状トリチウム(HT)を化学形毎に分別捕集した。

捕集結果及び大気中トリチウムの測定結果を解表1-1及び1-2に示す。

なお、捕集場所は、屋外及び屋内(実験室内)とした。

その結果、屋外で捕集した場合には、酸化効率は95.5~99.4%と妥当な値が得られたのに対し、実験室内で捕集した場合の酸化効率は、102.5~102.7%となり、100%を僅かに上回る傾向が認められた。

この原因は不明であるが、屋外と屋内(実験室内)の大気組成の違いに起因しているものと考えられた。

解表1-1 大気中トリチウム捕集結果(屋外)

捕集回数	1	2	3
捕集期間(日)	8	3	7
導入速度(L/分)	1.0	1.0	1.0
積算流量(m ³)	14.1259	4.7260	11.8246
HTOカラム①増加量(g)	62.55	22.61	31.57
HTOカラム②増加量(g)	0.08	0.03	0.03
HTOカラム③増加量(g)	0.05	0.03	0.03
HTO捕集量①+②+③(g)	62.68	22.67	31.63
湿分(g水/m ³ -大気)* ¹	4.437	4.797	2.675
電解セル減少量(g)	94.21	31.24	84.22
乾燥カラム増加量(g)	5.44	1.47	9.03
パナシウムカラム増加量(g)	16.91	17.42	19.16
HTカラム①増加量(g)	71.03	12.16	52.60
HTカラム②増加量(g)	0.32	0.00	0.07
HT捕集量(g)* ²	88.26	29.58	71.83
酸化効率(%)* ³	99.4	99.4	95.5

*1: HTO捕集量(g)/積算流量(m³)

*2: 水素ガスの酸化により、パナシウムカラムとHTカラムに捕集された水の和。

*3: 電解セル減少量に対する、HT捕集量の割合。

解表1-2 大気中トリチウム捕集結果 (実験室内)

捕集回数	1	2	3	4
捕集期間(日)	7	7	7	7
導入速度(L/分)	1.0	1.0	1.0	1.0
積算流量(m ³)	10.7733	10.6609	11.8429	11.0507
HTOカラム①増加量(g)	74.58	73.50	71.04	73.81
HTOカラム②増加量(g)	27.78	31.38	10.66	27.69
HTO捕集量①+②(g)	102.36	104.88	81.70	101.50
湿分(g水/m ³ -大気)* ¹	9.501	9.838	6.899	9.185
電解セル減少量(g)	75.79	77.43	66.42	81.47
乾燥カラム増加量(g)	7.07	7.54	5.50	6.81
パラジウムカラム増加量(g)	11.75	12.68	12.37	13.08
HTカラム増加量(g)	58.77	58.98	50.05	63.58
HT捕集量(g)* ²	70.52	71.66	62.42	76.66
酸化効率(%)* ³	102.6	102.5	102.5	102.7
HTO濃度(mBq/m ³ -大気)	6.1±1.5	6.5±1.6	1.2±1.0	11±1.4
HT濃度(mBq/m ³ -大気)	6.0±1.0	7.7±1.0	5.8±0.8	13±1.1

*1: HTO捕集量(g) / 積算流量(m³)

*2: 水素ガスの酸化により、パラジウムカラムとHTカラムに捕集された水の和。

*3: 電解セル減少量に対する、HT捕集量の割合。

〔解説2〕 生物試料中組織自由水の精製法に関する検討結果

一般的に組織自由水トリチウムは、真空凍結乾燥法により回収される水に含まれているトリチウムであり、蒸留精製した後測定される。

以下、組織自由水の精製法に関する検討結果を記す。

1) 検討に用いた試料とその特徴

大根の組織自由水を用いた。この自由水は、大根おろしの臭いがしており、明らかに有機物を含むと認められた。色は極く薄い黄色みがかっており、若干不透明であった（試料A）。

2) 検討した精製法

以下に示す精製法により試料水を精製した。精製後の試料水について、有機物の存在を調べるため吸光度（190-300nm）を測定した。

①蒸留法（常圧蒸留）

試料水約50mlに過マンガン酸カリウムを添加せずに過酸化ナトリウム0.1gのみ添加し溶解したもの（試料B）と、過マンガン酸カリウム0.5gと過酸化ナトリウム0.1gを加え溶解したもの（試料C）について、海水、陸水等水試料に準じた方法で常圧蒸留した。

②湿式分解－加温放置法

試料水約50mlをナス型フラスコに分取し、過マンガン酸カリウム0.1gあるいは0.5gを加え溶解したもの（試料D及びE）について、密栓して温度60℃程度の湯浴中で約5時間加温した後湯浴から取り出し、さらに室温で一晩放置した。

このナス型フラスコを氷で冷やしながら、過酸化ナトリウムを加えアルカリ性にし、常圧蒸留した。

③湿式分解－還流法

試料水約50mLに過マンガン酸カリウム0.1gあるいは0.5gを加え溶解したもの（試料F及びG）について、約5時間還流した後、密栓してさらに室温で一晩放置した。

このナス型フラスコを氷で冷やしながら、過酸化ナトリウムを加えアルカリ性にし、常圧蒸留した。

3) 測定

上記2) で得られた試料を用いて測定試料を調製し、トリチウムを測定した。

①未処理の試料水に乳化シンチレータを加えたもの（試料A）。

②蒸留法で得られた精製水に乳化シンチレータを加えたもの（試料B、C）。

③湿式分解-加温放置法及び湿式分解-還流法で得られた精製水に乳化シンチレータを加えたもの（試料D、E及びF、G）。

4) 結果

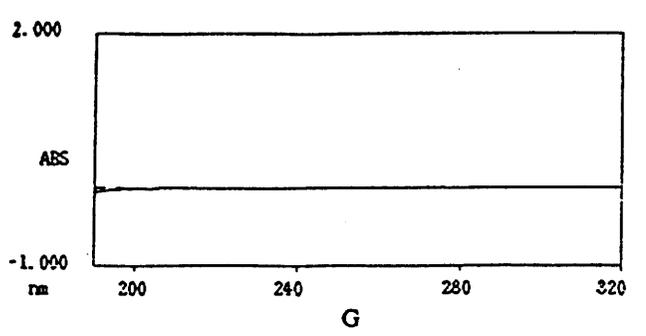
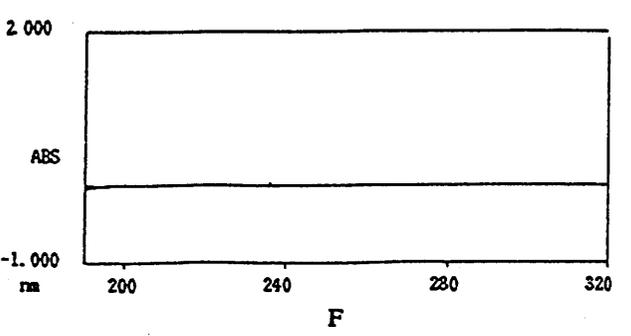
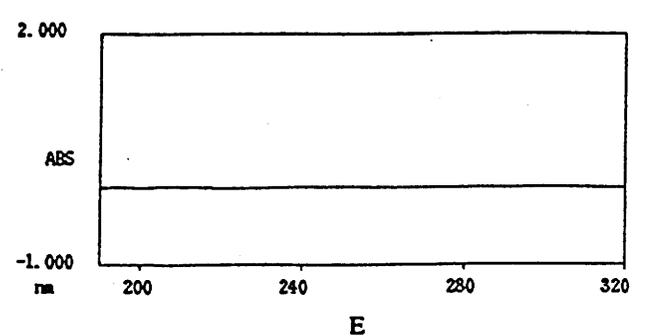
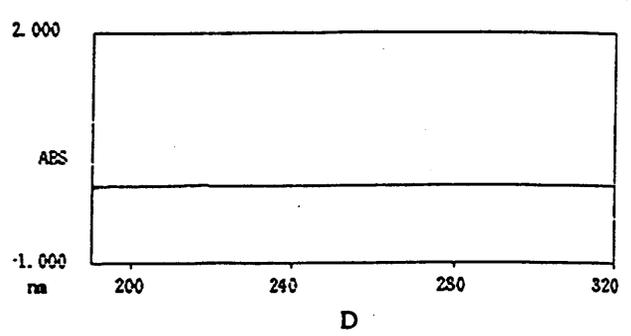
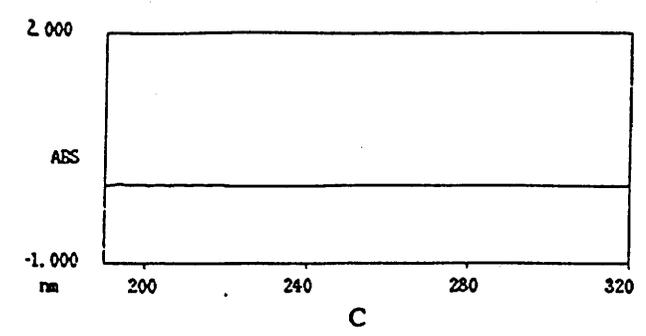
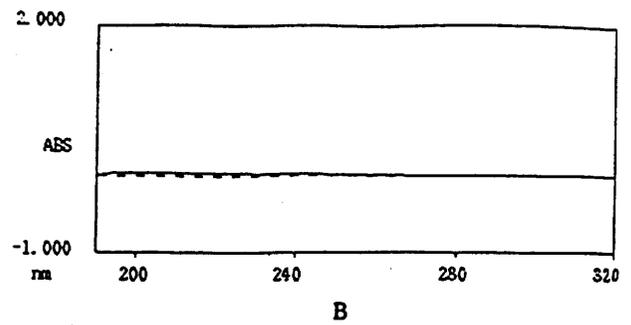
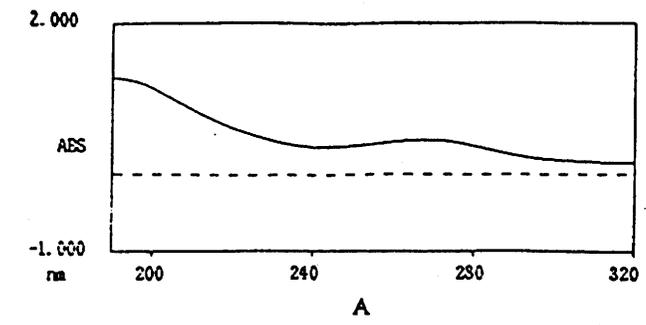
精製する前の試料、精製処理後の試料に関する色、臭い、pH、計数効率及びトリチウム濃度を解表2-1に、また吸光度を解図2-1に示す。

吸光度の測定結果は、大根の自由水中の有機物が湿式分解されたことを示しており、酸化剤（過マンガン酸カリウム）を添加して加温または還流する分解操作が有機物を含む自由水の精製に有効であることが判った。

トリチウム測定結果では、未処理の試料の計数効率が最も低く、かつ、その測定結果も最も高い値が得られた。これらは、試料水中の有機物等の不純物の影響と考えられる。

解表2-1 大根の自由水の精製に関する検討結果

試料	処理方法	KMnO ₄ 添加量 (g)	色	臭い	pH	トリチウム濃度(Bq/L) (計数効率(%))
A	未処理	——	薄黄色	有り	—	1.4 ± 0.22 (24.33)
B	蒸留のみ	——	無色	若干有り	6.4	0.68 ± 0.18 (29.03)
C	蒸留のみ	0.5	無色	無し	6.4	0.91 ± 0.18 (29.12)
D	湿式分解-蒸留 (加温放置)	0.1	無色	無し	6.4	1.1 ± 0.18 (29.03)
E	湿式分解-蒸留 (加温放置)	0.5	無色	無し	6.4	0.91 ± 0.18 (28.99)
F	湿式分解-蒸留 (還流)	0.1	無色	無し	6.4	0.79 ± 0.18 (28.95)
G	湿式分解-蒸留 (還流)	0.5	無色	無し	6.4	1.1 ± 0.18 (28.68)



解図2-1 吸光度測定結果

〔解説3〕 有機結合型トリチウム分析法に関する検討結果

精米等の生物試料中に有機物の形で存在する有機結合型トリチウム（以下、OBTと記す。）の分析法は、石英管中に置いた試料を、酸素及び窒素ガス気流中で管状炉を用いて燃焼し、コールドトラップに燃焼生成水を捕集する方法と、市販の迅速試料燃焼装置を用いて試料を燃焼し、真空ライン中のコールドトラップに燃焼生成水を捕集する方法がある。

石英管を用いる場合、燃焼に6～8時間と長時間を要するものの、1回の操作で50～80 g程度処理できる。これに対し、迅速試料燃焼装置の場合、燃焼自体は数分程度で迅速に終了するものの1回の燃焼で処理できる量は、試料の種類にもよるが10～30 g程度と少ない。

両方法について、燃焼生成水の捕集結果及びOBT分析結果を解表3-1に示す。

解表3-1 迅速試料燃焼法（A法）及び石英管を用いた燃焼法（B法）による燃焼生成水の捕集結果及びOBT分析結果

分析試料	燃焼の可否		平均の水の収率(%)* ¹		OBT濃度(Bq/L)	
	A法	B法	A法	B法	A法	B法
グルコース	否	可	————	57.0	————	————
精米	可	可	58.3	59.4	0.67±0.30	0.80±0.21
松葉	可	可	61.0	61.5	1.3 ±0.32	1.3 ±0.15
ひらめ	可	可	60.1	————	0.49±0.30	0.28±0.14* ²
粉乳	可	可	71.5	————	————	————

*1：燃焼に供した乾燥物重量に対する燃焼生成水重量の割合を示す。

*2：自由水トリチウムの分析結果である。

〔解説4〕 金属電極を用いた電解濃縮法に関する検討結果

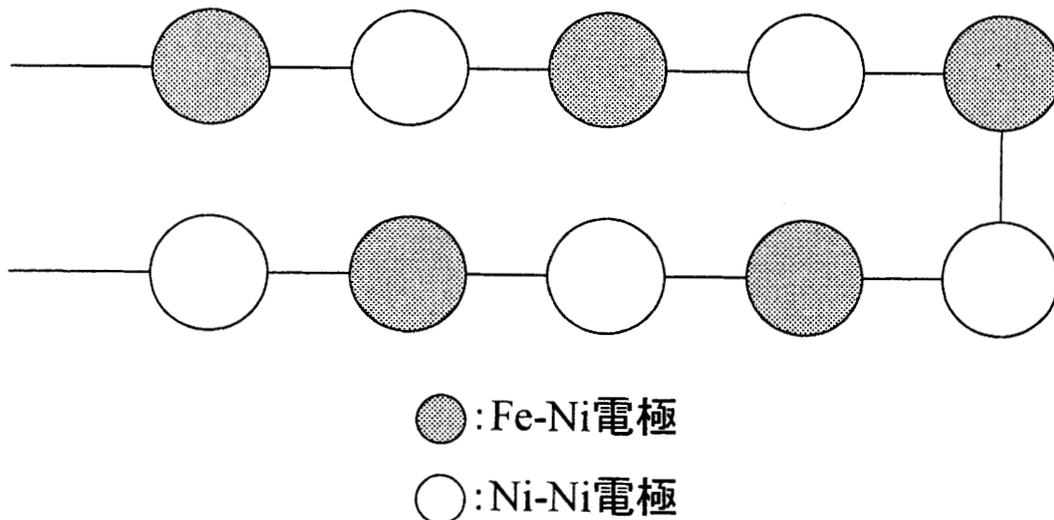
地下水、深海水のようにトリチウム濃度が低い（大体1Bq/L以下）試料について、精度よくトリチウムを定量する場合には、試料中のトリチウムを濃縮した後計測する方法が用いられる。トリチウムを濃縮する方法にはいくつかあるが、その中で金属電極を用いた電解濃縮法が一般的に行われている。

陰極に鉄を使用した場合、陰陽両極共にニッケルを用いた場合に比べ、高いトリチウム回収率（85～90%程度）が得られた。本分析法では、より測定精度の向上が期待できる鉄-ニッケル電極を採用することとした。

本分析法に従い、鉄-ニッケル電極を用いてアルカリ水溶液を初期水量500mlから最終水量60mlまで電解濃縮した際の電解濃縮結果を解表4-1に、また比較対照のために同時に同一条件で電解濃縮したニッケル-ニッケル電極の結果を解表4-2に示す。

また、その時の電極配置図を解図4-1に、またトリチウム残留率Rの変動状況を解図4-2に示す。

なお、電解濃縮中及び電解濃縮終了後の電極表面を観察したところ、特に異常は認められず、電極表面の変色や溶出等の変化は確認されなかった。



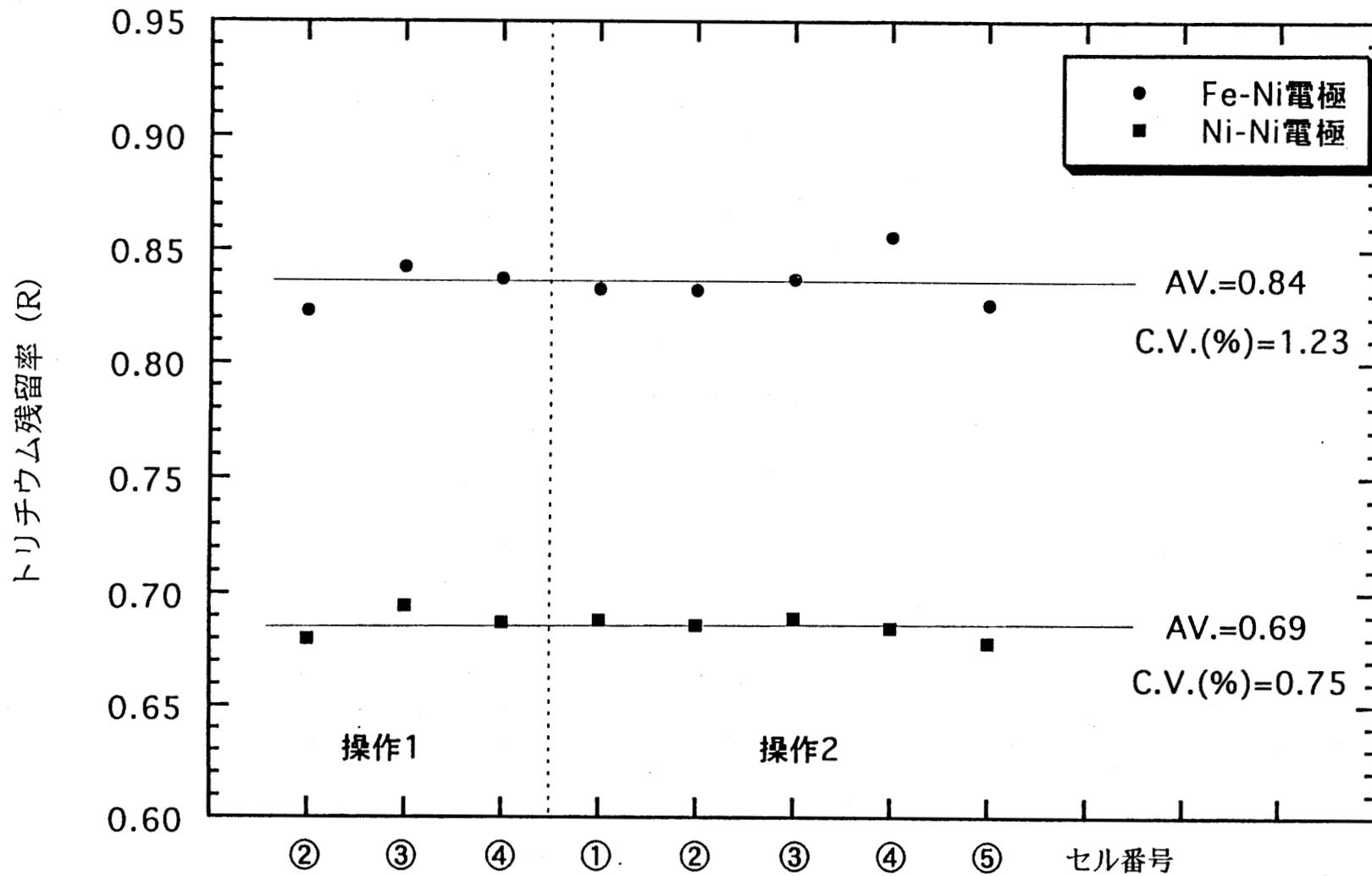
解図4-1 電極配置図

解表4-1 Fe-Ni電極の電解濃縮結果

操作番号	試料番号	Vi (g)	Vf (g)	N	Ti (Bq/g)	Tf (Bq/mL)	Z	R	βa
1	Fe-Ni①	497.5	45.97	10.82	0.0640	0.570	8.91	0.8230	12.22
	Fe-Ni②	497.5	48.51	10.26	0.0635	0.548	8.64	0.8422	13.55
	Fe-Ni③	497.5	48.75	10.20	0.0637	0.543	8.54	0.8372	13.07
平均			47.74	10.43	0.0637	0.554	8.70	0.8341	12.95
標準偏差			1.54	0.34		0.87	0.19	0.010	0.67
変動係数(%)			3.23	3.28		2.61	2.20	1.19	5.20
2	Fe-Ni④	497.5	53.47	9.30	0.0367	0.284	7.75	0.8326	12.17
	Fe-Ni⑤	497.5	48.84	10.19	0.0378	0.321	8.48	0.8321	12.63
	Fe-Ni⑥	497.5	48.78	10.20	0.0377	0.322	8.54	0.8370	13.05
	Fe-Ni⑦	497.5	49.17	10.12	0.0377	0.326	8.66	0.8561	14.90
	Fe-Ni⑧	497.5	48.68	10.22	0.0368	0.311	8.44	0.8261	12.17
平均			49.79	10.01	0.0373	0.313	8.37	0.8368	12.98
標準偏差			2.07	0.40		1.03	0.36	0.012	1.13
変動係数(%)			4.15	3.96		5.49	4.28	1.37	8.72

解表4-2 Ni-Ni電極の電解濃縮結果

操作番号	試料番号	Vi (g)	Vf (g)	N	Ti (Bq/g)	Tf (Bq/mL)	Z	R	βa
1	Ni-Ni①	497.5	51.47	9.67	0.0637	0.418	6.57	0.6801	5.89
	Ni-Ni②	497.5	51.68	9.63	0.0633	0.424	6.69	0.6947	6.22
	Ni-Ni③	497.5	52.00	9.57	0.0632	0.415	6.58	0.6873	6.02
平均			51.72	9.62	0.0633	0.419	6.61	0.6874	6.04
標準偏差			0.27	0.05		0.26	0.07	0.007	0.17
変動係数(%)			0.52	0.52		1.03	1.01	1.06	2.75
2	Ni-Ni④	497.5	48.96	10.16	0.0377	0.26	6.99	0.6884	6.21
	Ni-Ni⑤	497.5	48.69	10.22	0.0372	0.26	7.01	0.6861	6.17
	Ni-Ni⑥	497.5	49.07	10.14	0.0372	0.26	6.99	0.6894	6.23
	Ni-Ni⑦	497.5	49.23	10.11	0.0373	0.26	6.92	0.6848	6.11
	Ni-Ni⑧	497.5	48.74	10.21	0.0367	0.25	6.93	0.6785	5.99
平均			48.94	10.17	0.0372	0.26	6.97	0.6854	6.14
標準偏差			0.23	0.05		0.19	0.04	0.004	0.10
変動係数(%)			0.46	0.46		1.25	0.63	0.63	1.57



解図4-2 電極材質の違いに伴うトリチウム残留率Rの変動

水の電気分解におけるトリチウム濃度と水量の関係は、

$$V_f / V_i = (T_f V_f / T_i V_i)^{\beta_a} \quad \text{----- (1)}$$

で、表される。

ここで、

V_i : 濃縮前の水の体積

V_f : 濃縮後の水の体積

T_i : 濃縮前のトリチウム濃度

T_f : 濃縮後のトリチウム濃度

β_a : 見かけのトリチウム分離係数

β_a が大きいほど、電解時のトリチウム損失が指数的に減少する。

また、濃縮に関わる各ファクター (N 、 Z 、 R) を以下のように定義する。

$$N = V_i / V_f \quad : \text{体積濃縮比} \quad \text{----- (2)}$$

$$Z = T_f / T_i \quad : \text{トリチウム濃縮率} \quad \text{----- (3)}$$

$$R = T_f V_f / T_i V_i \quad : \text{トリチウム回収 (残留) 率} \quad \text{---- (4)}$$

$$\beta_a = \frac{\log (V_f / V_i)}{\log (T_f V_f / T_i V_i)}$$

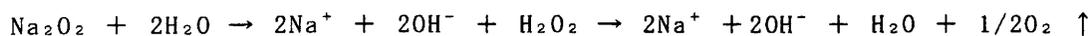
実際の計算には R 及び N を用いて、濃縮前トリチウム濃度 T_i を以下の式より求める。

$$T_i = T_f / (N \times R)$$

R は同一条件で電解したトリチウム標準試料の測定結果から求める。

〔解説5〕 金属電極を用いた電解濃縮法における電解液調製の際に生じる誤差

過酸化ナトリウム (Na_2O_2) を用いて電解液を調製する場合の化学反応式は次のとおりである。



この時、反応で生成した酸素ガス (O_2) が液相から離脱するかどうかで水溶液重量が変わってくる。実測では、電解液調製の際生成する過酸化水素水の約10%分が酸素ガスとなることが確かめられており、また、電解終了時には過酸化水素水 (H_2O_2) はアルカリ性溶液においては不安定であるので分解が終了していると思われる。

このようなことから、本マニュアルの液量では生成した過酸化水素が完全に分解した場合としない場合で V_i に最大で0.5g (0.1%相当) *の秤量誤差が生じることとなる。

しかし、①過酸化ナトリウム (Na_2O_2) は吸湿して秤量中にも重量が変化していく、②扱う試薬が本当に Na_2O_2 かどうか、水分、炭酸ガスによる変質は避けられない、などの理由から、本マニュアルではこの誤差については考慮しないこととした。

なお、この問題を避け、厳密に測定を行うときは、次のようにする。

(1) 試料水2~3mlを100mlビーカーにとり、時計皿でふたをして、 Na_2O_2 : A (g) を溶解したのち二酸化マンガン (MnO_2) : B (g) を加えて、生成した過酸化水素を完全に水に分解する。この水溶液を1000mlビーカーに入れ、残りの試料水を共洗いしながら加え、505.00gのアルカリ水溶液にする。A、Bの例 A = 2.53g、B = 0.10g。

(2) アルカリ水溶液500.00gを電解セルに入れて電解する。これに含まれる試料水は、 $V_i = 500 \times (505 - A \times 62/78 - B) / 505\text{g}$ となる。

濃縮水量は、 $V_f = V_i - \Delta W$ となる。ここで、 ΔW は電解による減少重量である。

* : 酸素ガスが液相から完全に離脱されるとすると、過酸化ナトリウム (Na_2O_2) 2.53gを試料水に溶解し、505gの水溶液とした時、内訳の水量は、

$$505 - 2.53 \times [62(\text{Na}_2\text{O}_2 - 1/2\text{O}_2) / 78(\text{Na}_2\text{O}_2)] = 503, \text{ 比率で表せば } 503 / 505 = 0.996.$$

水溶液のうち、500gを電解試料とすれば、 $V_i = 500 \times 0.996 = 498.0\text{g}$ 。

すなわち、酸素ガスが離脱しないとした場合の V_i 497.5gに比べ0.5g (0.1%相当) だけ V_i が大きくなる。

〔解説6〕 固体高分子電解質を用いた電解濃縮法に関する検討結果

固体高分子電解質（以下、SPEと記す。）を利用する電解濃縮法は、操作が簡単、安全性が高い、大電流電解ができ電解所要時間が短い等の利点を有する。

既知濃度のトリチウム水を用いて、電解電流50Aで電解濃縮（1000ml→約70ml）を行い、トリチウム濃縮比である装置定数 Z （ Tf/Ti ）及びその変動を検討した。結果を解表6-1に示す。

また、装置内のメモリー効果を把握するため、既知濃度のトリチウム水の電解後、装置内部を純水300ml（2回）及びトリチウム分析用バックグラウンド水300ml（1回）で電解洗浄した後、バックグラウンド水の電解濃縮（1000ml→約70ml）を2回行い、それら2試料のトリチウム濃度をそれぞれ求めた。結果を解表6-2に示す。

解表6-1 既知濃度トリチウム水の電解濃縮結果

実験番号	V_i (g)	T_i (Bq/L)	T_f (Bq/L)	Z (Tf/Ti)
1	1000.00	11.494	93.47	8.132
2	1000.00	11.494	97.13	8.450
3	1000.00	11.494	96.67	8.410
4	1000.00	11.494	97.19	8.456
5	1000.00	11.494	99.13	8.624
平均				8.42
標準偏差				0.18
変動係数(%)				2.1

解表6-2 装置内メモリー効果の測定結果

	トリチウム濃度 (mBq/L)
1回目	73 ± 18
2回目	* (50 ± 18)

*：分析結果が、計数誤差の3倍以下の場合を示す。

〔解説7〕 市販乳化シンチレータ及び測定バイアルに関する調査及び検討結果

環境レベルのトリチウム測定に用いられる代表的な乳化シンチレータについて、そのバックグラウンド計数率、計数効率等の特性を比較した。さらに、いくつかの100ml測定バイアルについて、材質の違いに起因する計数効率への影響及び静電気に起因するバックグラウンド計数率の変動等を比較し、低レベルトリチウム測定に用いる乳化シンチレータと測定容器の最適な組み合わせについて検討した。

1) 一般的に使用されている市販乳化シンチレータ

現在、トリチウム測定に使用されている代表的な市販乳化シンチレータを解表7-1に示す。

解表7-1 代表的な市販乳化シンチレータ

商品名	製造メーカー
Ultima Gold LLT	パッカード (米国)
Pico Fluor LLT	"
Aquasol 2	"
Insta Gel PLUS	"
Ready Safe	ベックマン (米国)
Tri Safe	ワラック (フィンランド)
Scintisol EX-H	同仁化学 (日本)

2) 市販乳化シンチレータの主な特性

市販乳化シンチレータの主な特性を解表7-2に示す。これはカタログから引用したものである。これらは、いずれも低バックグラウンド、トリチウムに対する高い計数効率及び水に対する高い保持量をその特徴としている。以下、その主な特性を列記する。

- ① 溶媒としては、キシレン、ブソイドクメン、ジイソプロピルナフタレン (DIN)、フェニルキシリルエタン (PXE) が用いられている。
- ② 引火点は、室温から50℃程度のものと、140～160℃程度のものに大別される。これは、使用する溶媒の性質に依存するためである。
- ③ 蒸気圧はキシレンを用いた乳化シンチレータが8mmHgと最も高く、他の溶媒を用いたものの蒸気圧は、1～2mmHg程度と低い。
- ④ 水との混合割合は、40～60%程度が多く、測定形態としてはゲル状あるいは単相の液体状で測定されている。
- ⑤ 水と混合し測定試料を調製する操作としては、ゲル状となる乳化シンチレータを使用する場合には加温する必要があるが、単相の液体となる場合には、加温する必要はなく振り混ぜるだけでよい。
- ⑥ 従来の乳化シンチレータ (例：Aquasol-2等) では、含水率15%付近では、二相分離してしまい、その含水領域では測定できない場合があったが、最近開発されたシンチレータ (例：Ultima Gold LLT等) では、二相分離しない。

3) 市販乳化シンチレータの性能指数に関する検討

市販乳化シンチレータ（7種類）を用いて作製したトリチウム標準試料及びバックグラウンド試料（テフロン(PFA)バイアル使用）を、最適ウインドウ自動決定機能を有する液体シンチレーションカウンタ（アロカ社製LSC-LB3）を用いて測定し、性能指数を比較した。なお、含水率は、各種乳化シンチレータのカタログ値等を参考とし、40または50%とした。

結果を解表7-3に示す。性能指数はUltima Gold LLTが最も高く、次いでScintisol EX-Hであった。

4) 100ml測定バイアルに関する検討

材質の異なる3種類の100ml測定バイアル容器（解表7-4参照）を用いて作製したトリチウム標準試料及びバックグラウンド試料を上記と同様に測定し、その性能指数を比較した。また、バックグラウンド計数率の安定性を把握するため、1試料あたり50分間測定を10回繰り返し、順次試料を交換しながら5サイクル（合計2500分間）測定した。なお、バックグラウンド試料は、試料の調製後1週間冷暗所に放置したものを扱い、測定開始時に静電気除去スプレーの噴霧及び測定器付属のイオンシャワー装置による静電気除去処理を行った。

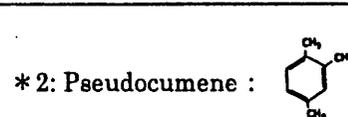
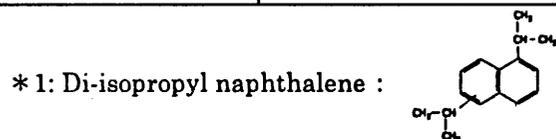
性能指数に関する検討結果を解表7-5に示す。Ultima Gold LLT及びScintisol EX-Hを用いて調製したいずれの場合も、性能指数はテフロン(PFA)が最も高かった。

バックグラウンド計数率の検討結果を解図7-1及び7-2に示す。テフロン(PFA)では、静電気除去処理を行っても、なお棄却データが検出されたが、POLYVIALS 145及びPVdFでは、静電気除去処理の有無に関わらず、棄却データは認められず、安定した計数値が得られることを確認した。

解表7-2 市販乳化シンチレータの主な特性(カタログより引用)

	Ultima Gold LLT	Pico Fluor LLT	Aquasol II	Insta Gel PLUS
溶媒	DIN ^{*1}	Pseudocumene ^{*2}	Xylene	Pseudocumene ^{*2}
引火点	約140℃	約140℃	25℃	約50℃
蒸気圧(at 25℃)	1mmHg	1mmHg	8mmHg	2mmHg
サンプル保持量	～54%	43～54%	～50%	～50%
最大保持量における サンプル状態	単相の液体	単相の液体	ゲル状	ゲル状
調製方法	添加後、振り混ぜ	添加後、振り混ぜ	添加後、加温・振り混ぜ	添加後、加温・振り混ぜ
特徴	<ul style="list-style-type: none"> ・生物学的分解性 ・高引火点 ・蒸留なしで測定可能 	<ul style="list-style-type: none"> ・低レベルトリウム測定のために開発 ・極端に少ないバックグラウンド ・トリウムに対する高い計数効率 ・低温でも安定した使用が可能 	<ul style="list-style-type: none"> ・万能シンチレーションカテル剤 ・クエンチングに対して強い抵抗力 ・酸及びアルカリに使用可能 ・有機性及び水溶性サンプルになじむ ・最小のフォトルミネッセンス ・低いケミルミネッセンス 	<ul style="list-style-type: none"> ・多目的 ・水溶性、非水溶性サンプルに最適 ・高引火点、低バックグラウンド ・ポリエチレンバイアルを通しての拡散なし
備考		計数効率28～30%	15%付近で2相分離	20%付近で2相分離

	Ready Safe	Tri Safe	Scintisol EX-H
溶媒	PXE ^{*3}	DIN ^{*1}	Xylene
引火点	163℃	約140℃	25℃
蒸気圧(at 25℃)	<1mmHg	1mmHg	8mmHg
サンプル保持量	～20%(at 15℃)	～53%(at 10～30℃)	～60%(at 20℃)
最大保持量における サンプル状態	単相の液体	単相の液体	単相の液体
調製方法	添加後、振り混ぜ	添加後、振り混ぜ	添加後、振り混ぜ
特徴	<ul style="list-style-type: none"> ・研究室における安全性(高引火点、低い蒸気圧) ・速い生物分解性 ・多目的 ・優秀なサンプル保持量 ・高いカウンティング効率 	<ul style="list-style-type: none"> ・高引火点 ・無毒 ・生物学的分解性 ・非可燃性 ・低バックグラウンド 	<ul style="list-style-type: none"> ・高含水率領域で高計数効率を示すように改良 ・低いバックグラウンド ・燃焼処理などの廃液処理が容易
備考	20℃で～56%		10%付近で2相分離



解表7-3 各種乳化シンチレータによる性能指数

シンチレータ名	含水量 (ml)	計数効率 (%)	B G (cpm)	性能指数* (FOM)
Ultima Gold LLT	50	28.0	3.57	5.51×10^5
Pico Fluor LLT	50	22.5	3.22	3.93×10^5
Trisafe	50	23.0	3.45	3.84×10^5
Scintisol EX-H	40	32.5	3.55	4.77×10^5
Insta Gel Plus	40	29.5	3.52	3.96×10^5
Ready Gel	40	27.1	3.68	3.18×10^5
Aquasol 2	40	31.5	5.24	3.04×10^5

*性能指数 = (含水量(ml) × 計数効率(%))² / BG(cpm)

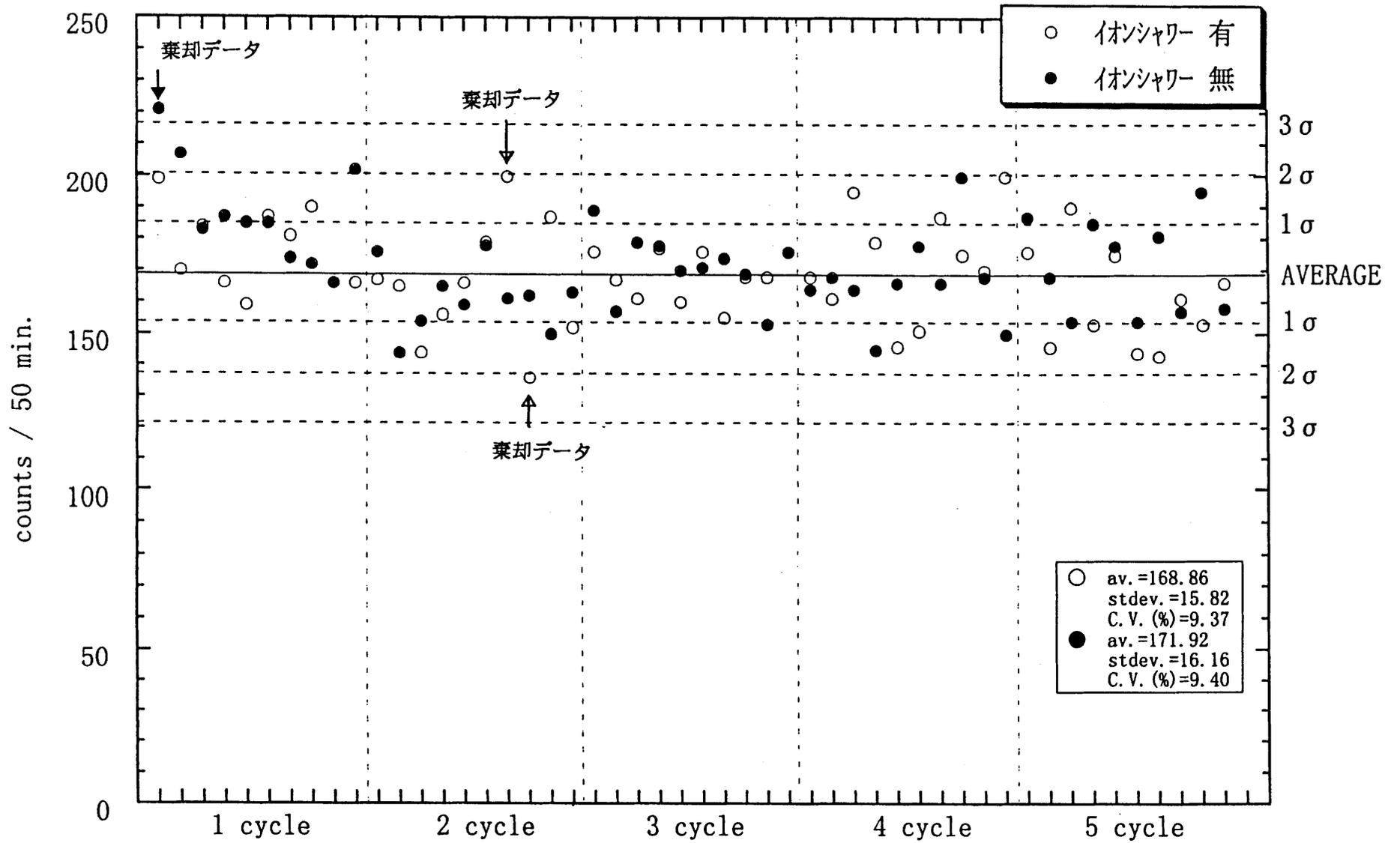
解表7-4 検討した100ml測定バイアル

名称	材質
Teflon(PFA) POLYVIALS 145 PVdF	テトラフルオロエチレン-パーフルオロ アルキルビニルエーテル共重合体 超高密度ポリエチレン (内側：テフロンコーティング) ポリビニリデンフルオライド

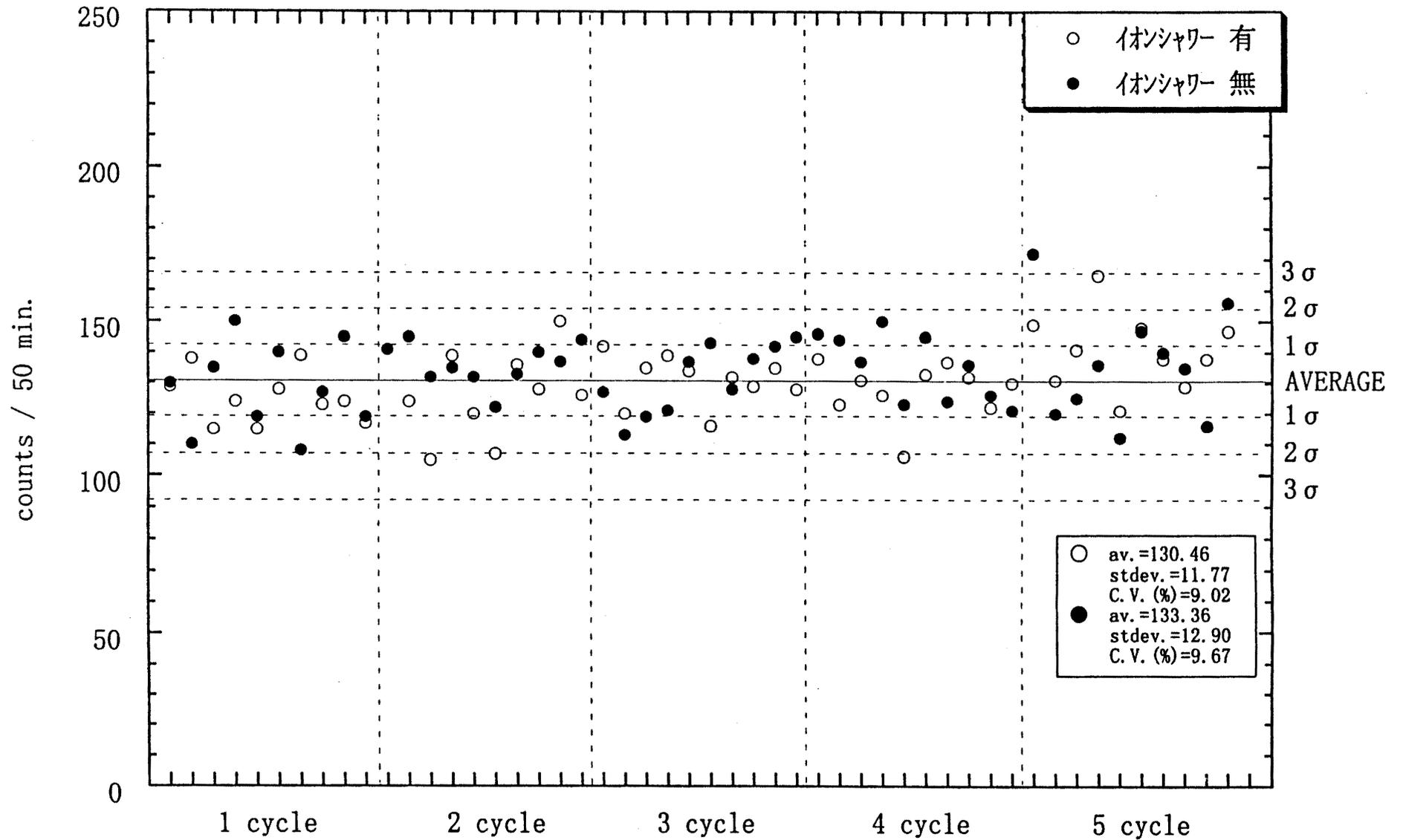
(RADIOISOTOPES, Vol. 46, No. 3, 135-143(1997)より)

解表7-5 各種100mlバイアルによる性能指数

バリエーション名	性能指数	
	Ultima Gold LLT	Scintisol EX-H
テフロン(PFA)	5.51×10^5	4.77×10^5
POLYVIALS 145	3.96×10^5	4.65×10^5
PVdF	3.11×10^5	4.22×10^5



解図7-1 バックグラウンド計数率の変動
(Teflon (PFA) とUltima Gold LLTの組み合わせ)

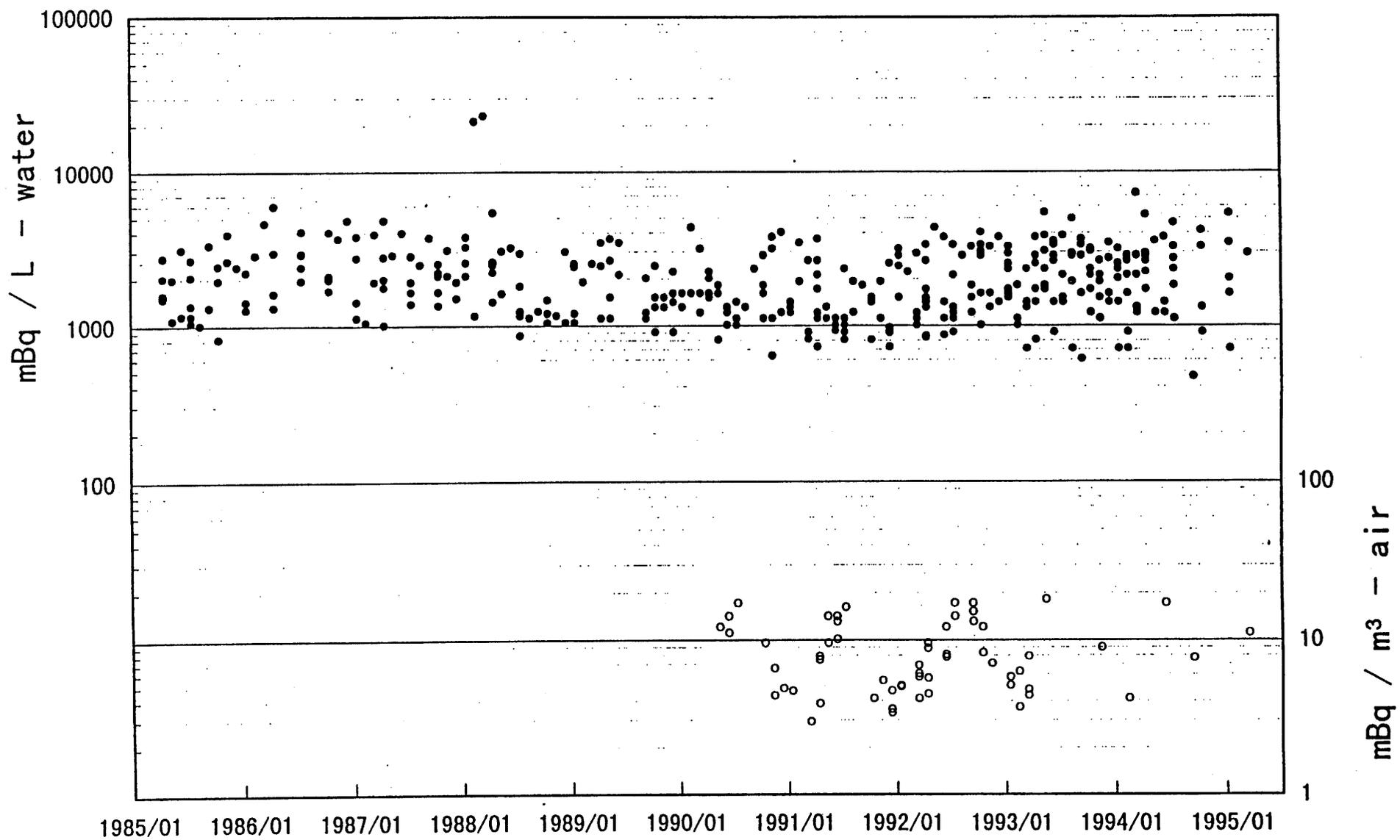


解図7-2 バックグラウンド計数率の変動
(POLYVIALS 145とScintisol EX-Hの組み合わせ)

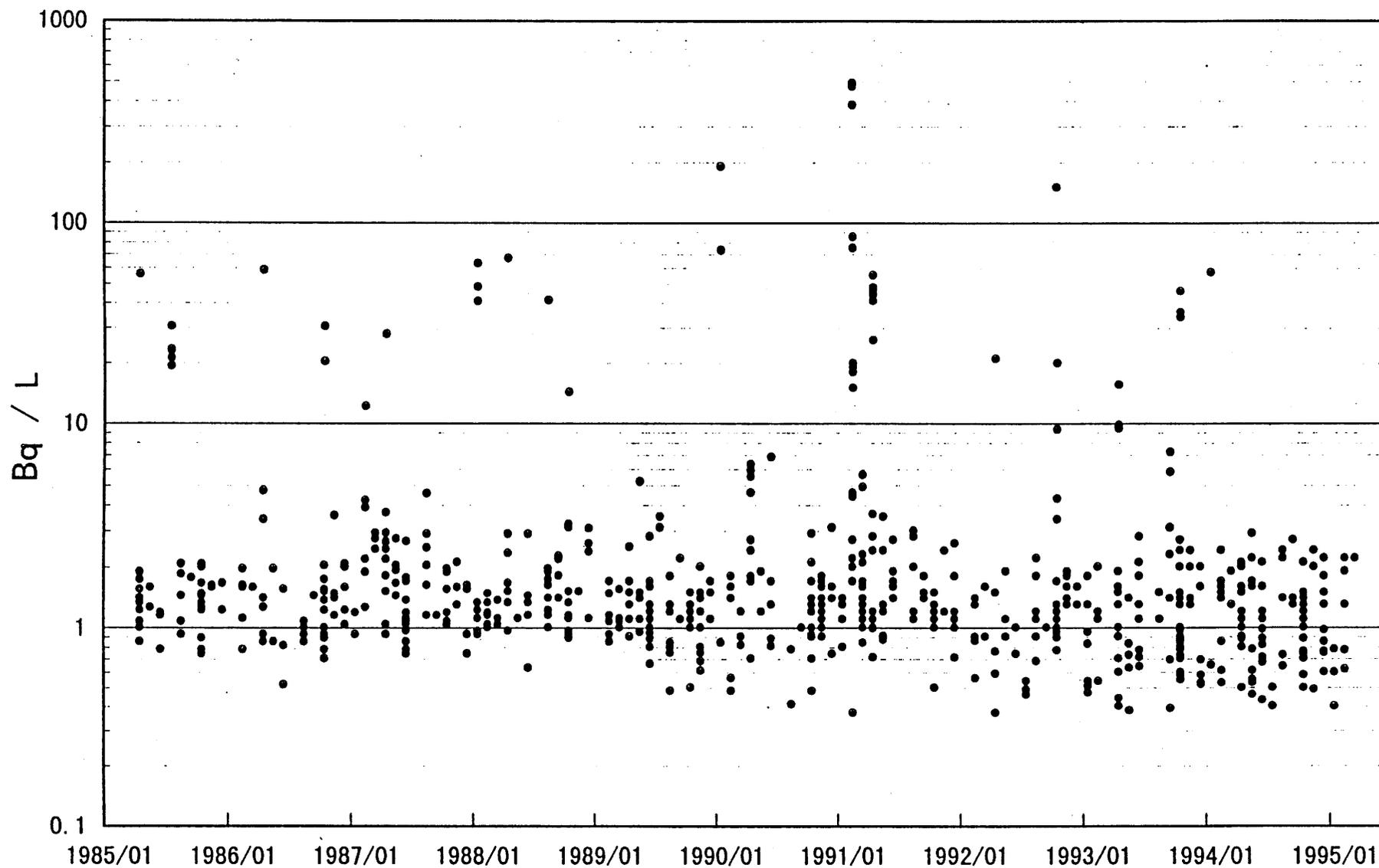
〔解説8〕 環境中のトリチウム濃度レベルに関する調査結果

過去10年間（1985～1995）に、原子力施設立地県（北海道、青森県、宮城県、新潟県、福島県、茨城県、石川県、福井県、静岡県、京都府、島根県、愛媛県、佐賀県、鹿児島県）が行ったトリチウムのモニタリング結果を調査し、その経年変化を解図8-1から解図8-9に示す。

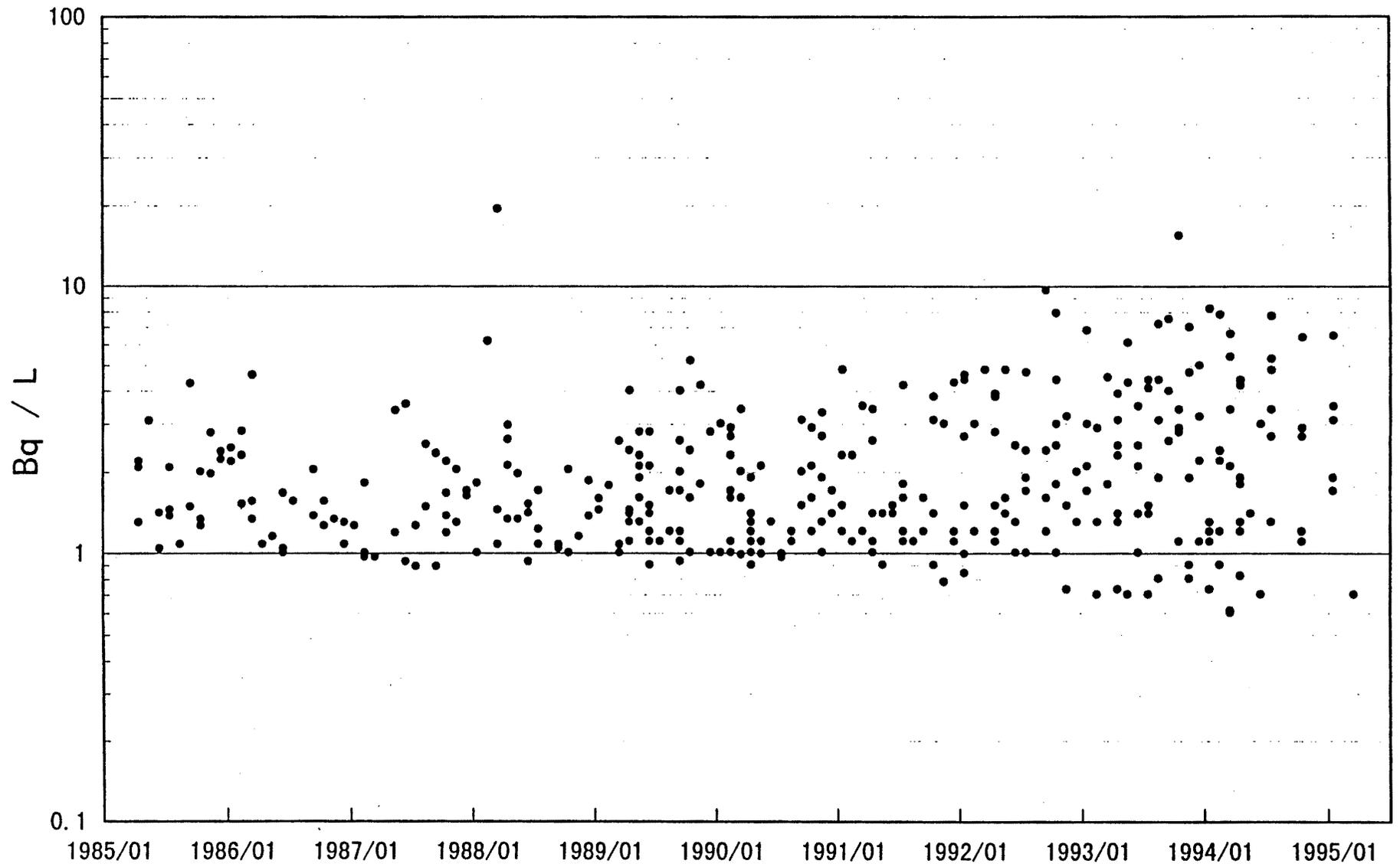
原子力施設の周辺で採取された試料の分析結果であるため、大気、海水、降水試料の一部に施設からの管理放出の影響が認められるものの、最近のトリチウム濃度レベルは、検出下限レベル以下から1Bq/L程度である。



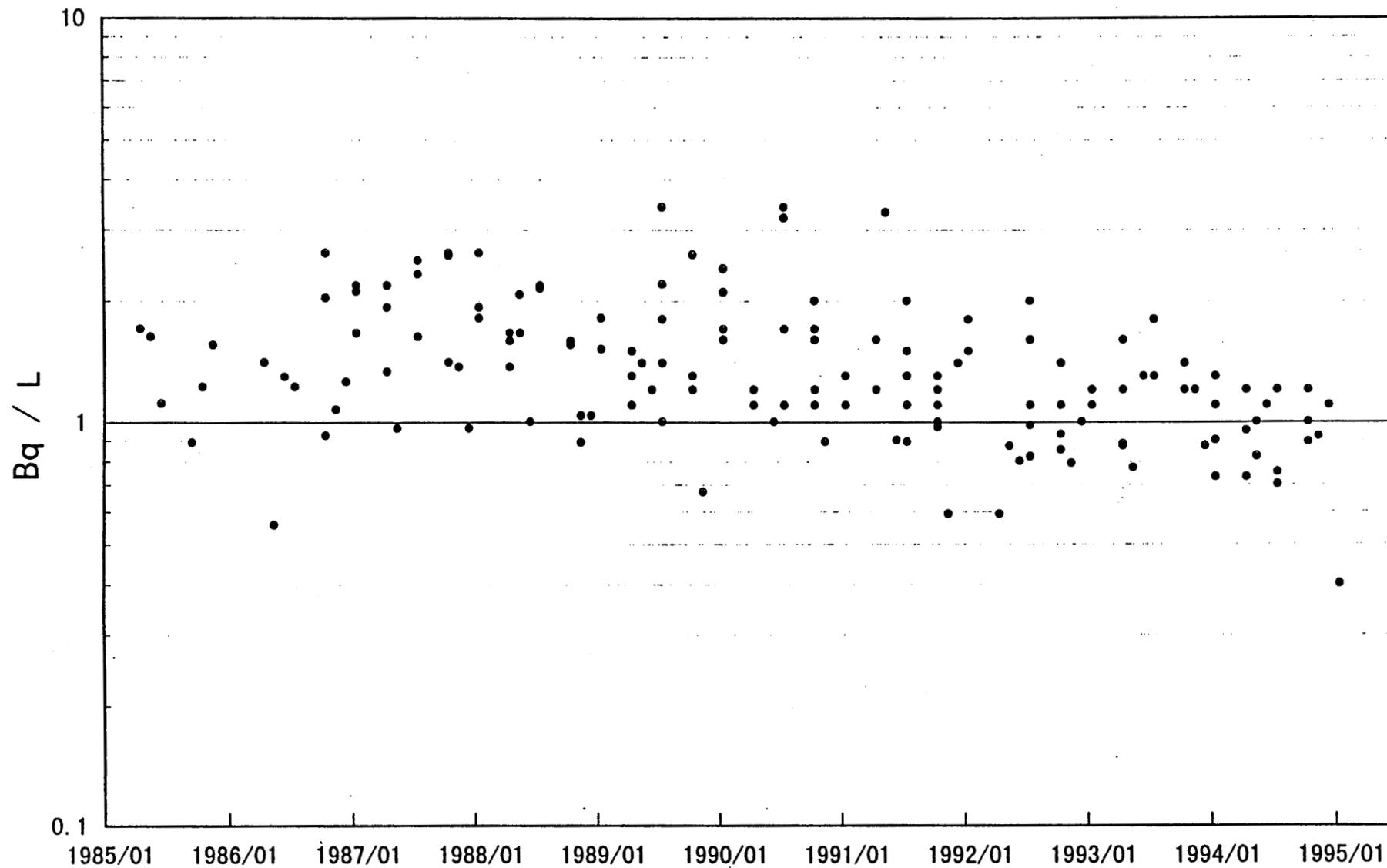
解図8-1 大気中のトリチウム濃度



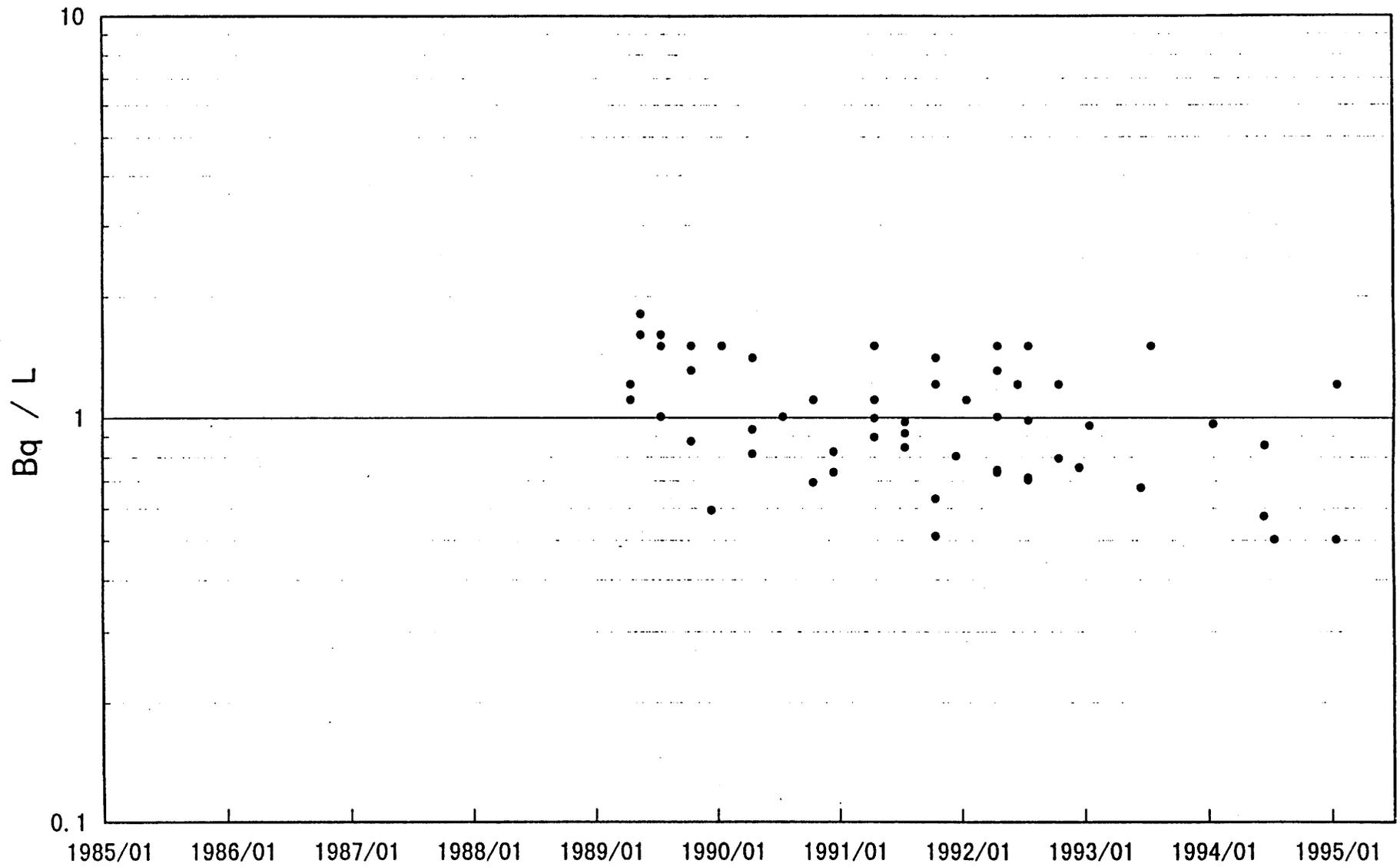
解図8-2 海水中のトリチウム濃度



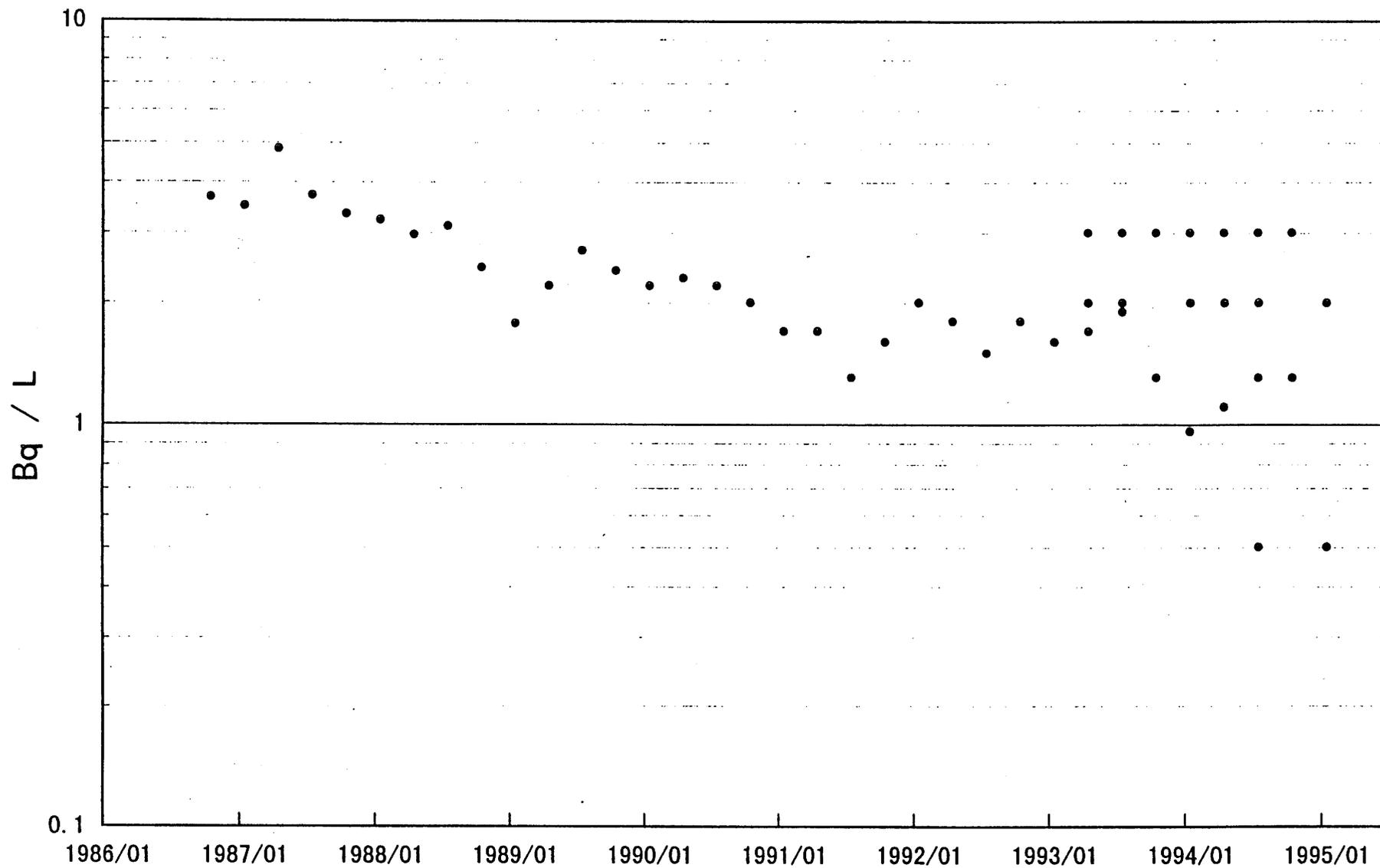
解図8-3 降水中のトリチウム濃度



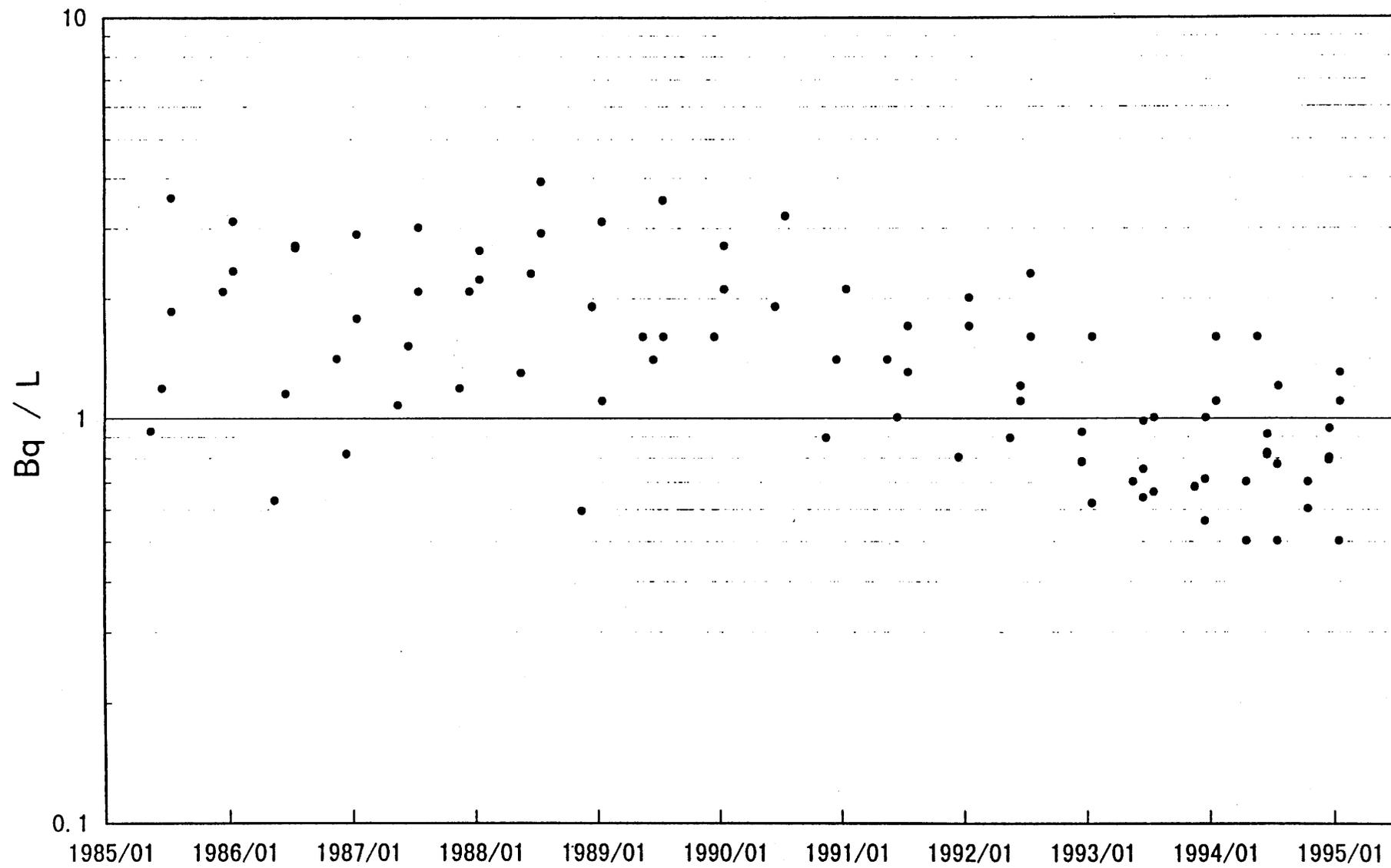
解図8-4 河川水中のトリチウム濃度



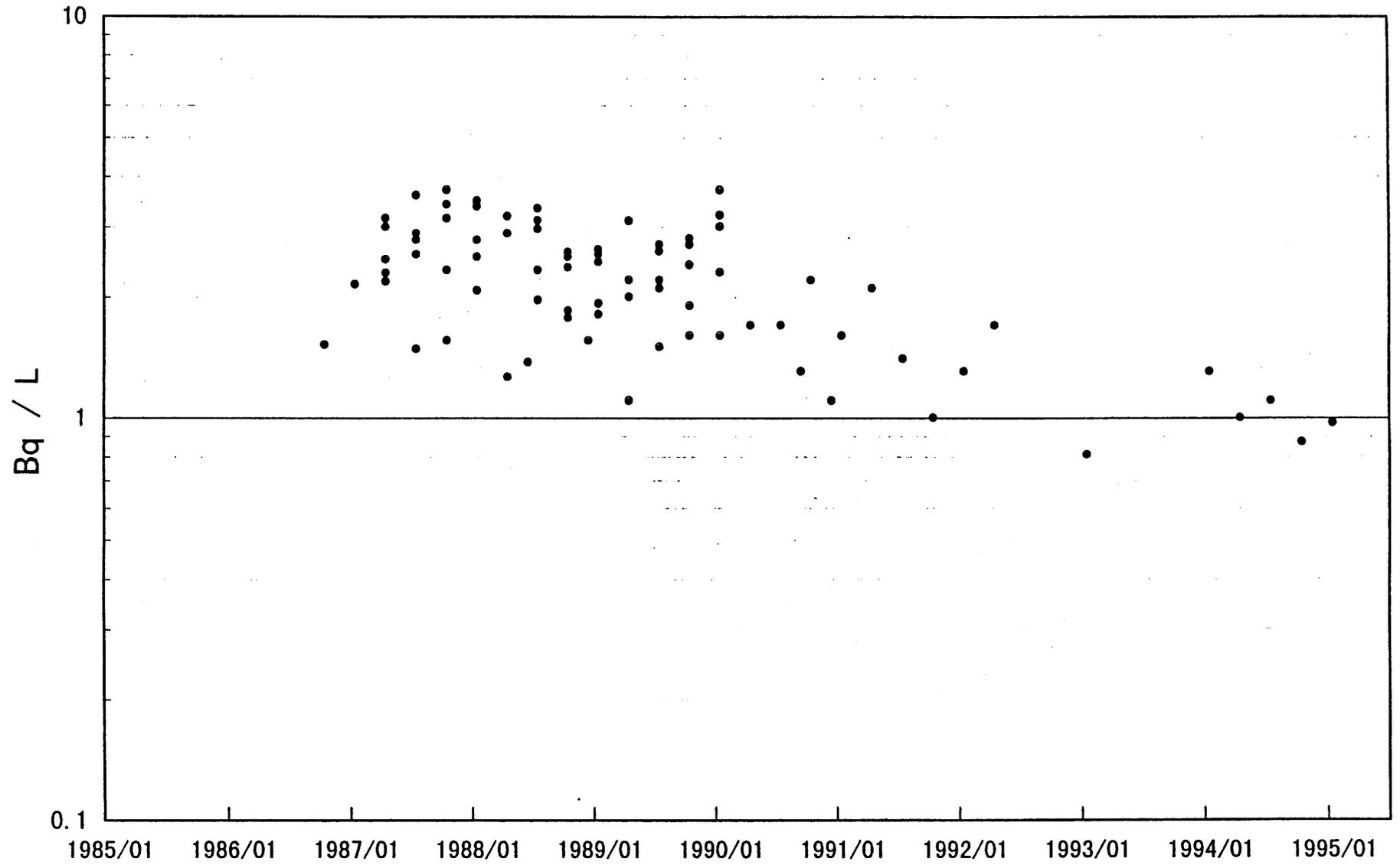
解図8-5 湖沼水中のトリチウム濃度



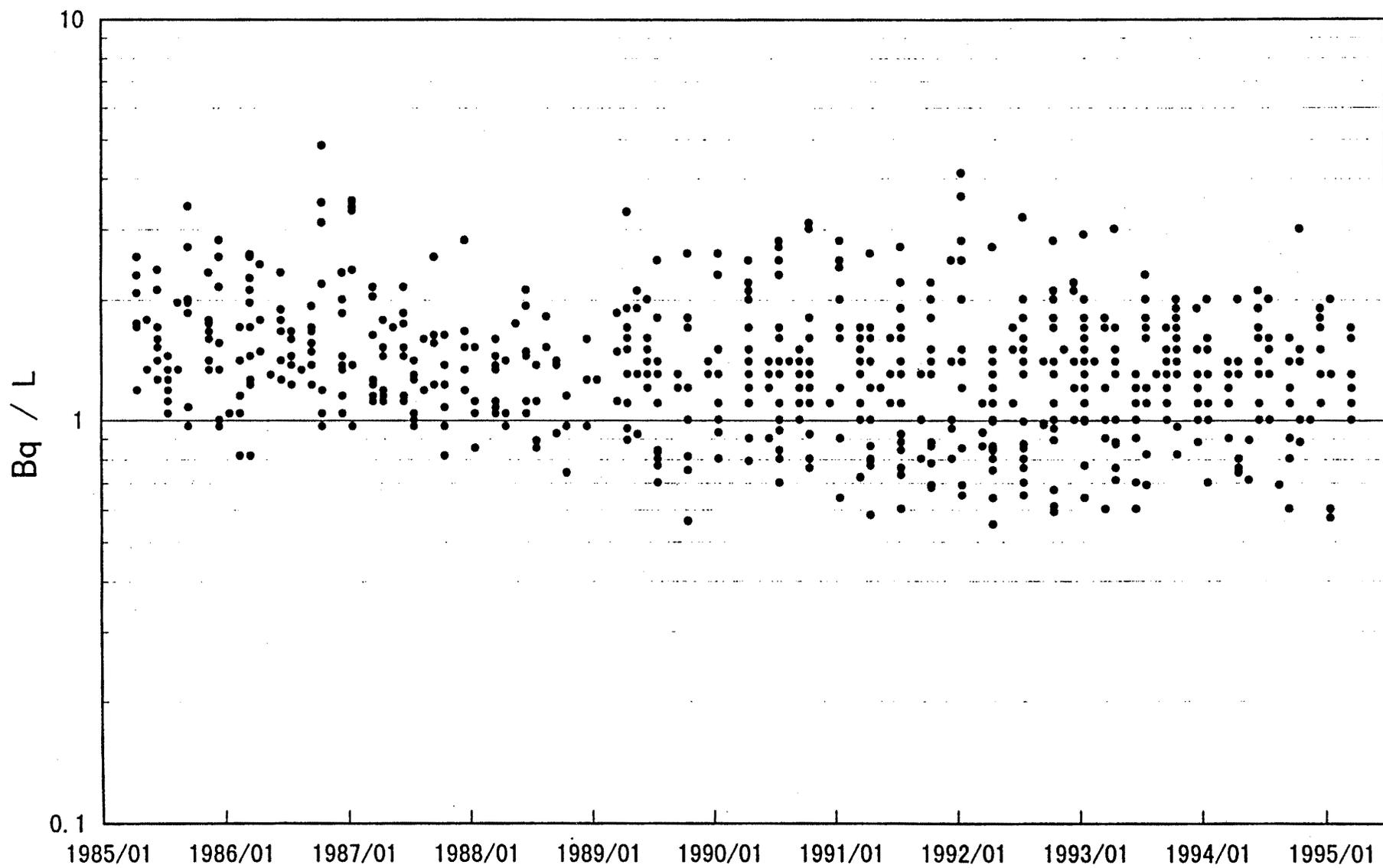
解図8-6 井戸水中のトリチウム濃度



解図8-7 源水中のトリチウム濃度



解図8-8 上水中のトリチウム濃度

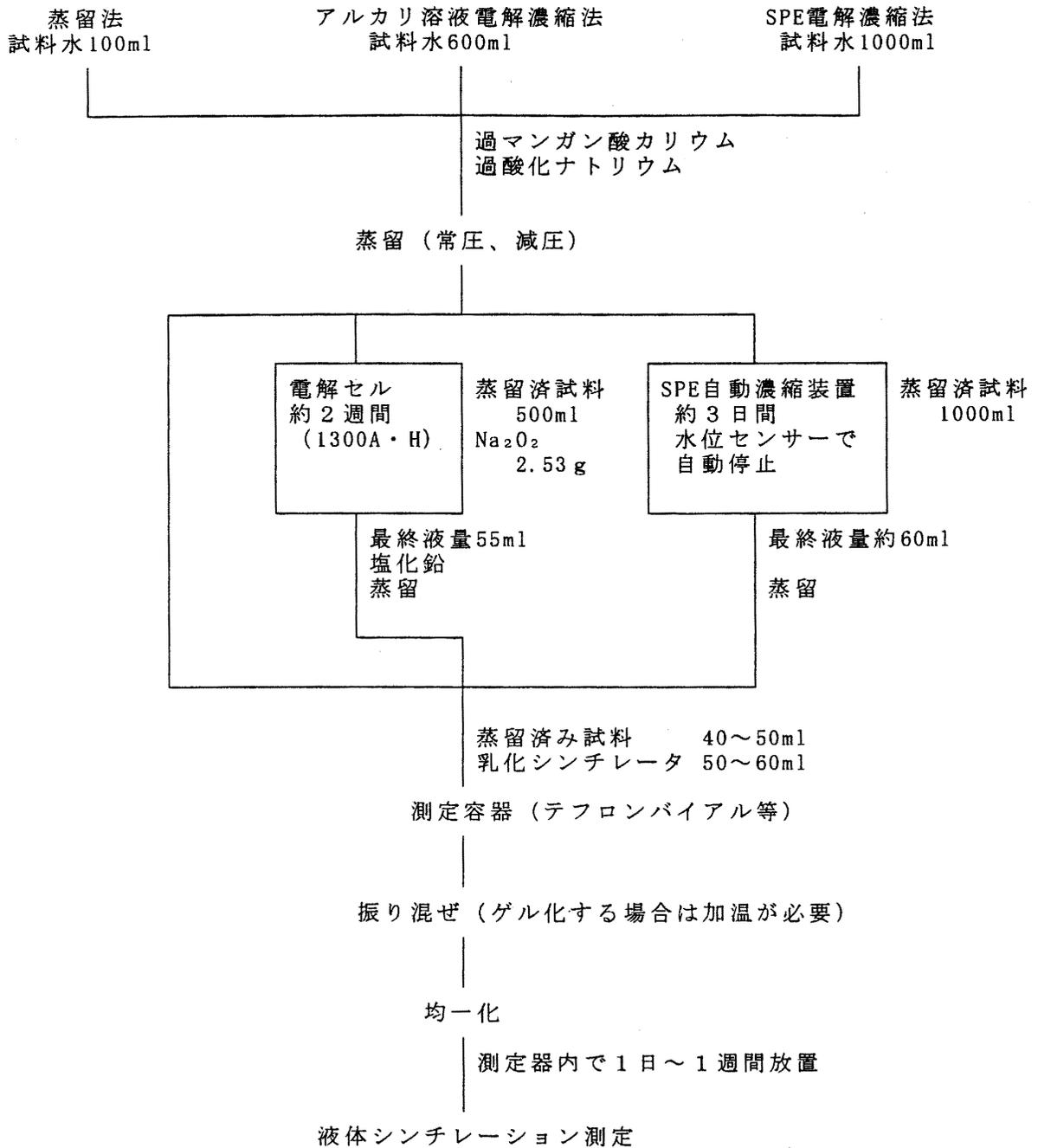


解図8-9 蛇口水中のトリチウム濃度

(付録)

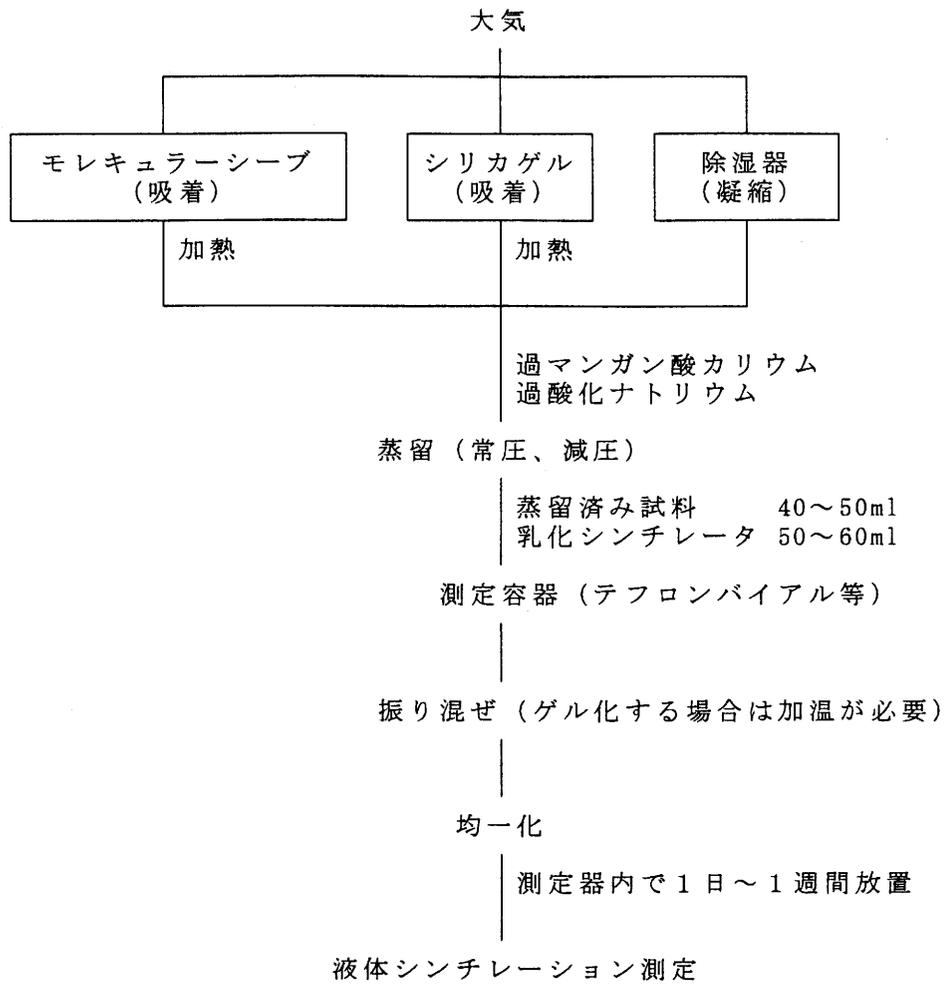
〔付録 1〕 分析法の流れ図

1. 水試料

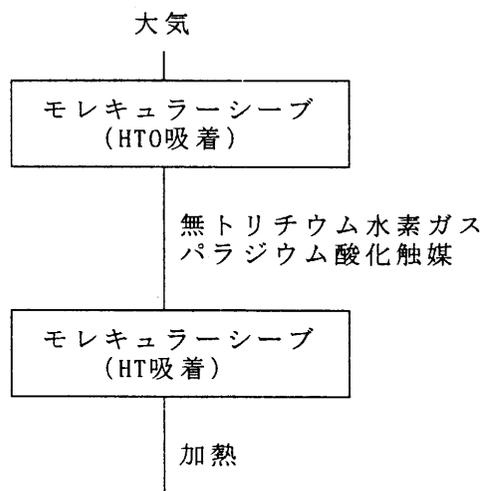


2. 大気試料

(a) 水蒸気状トリチウム

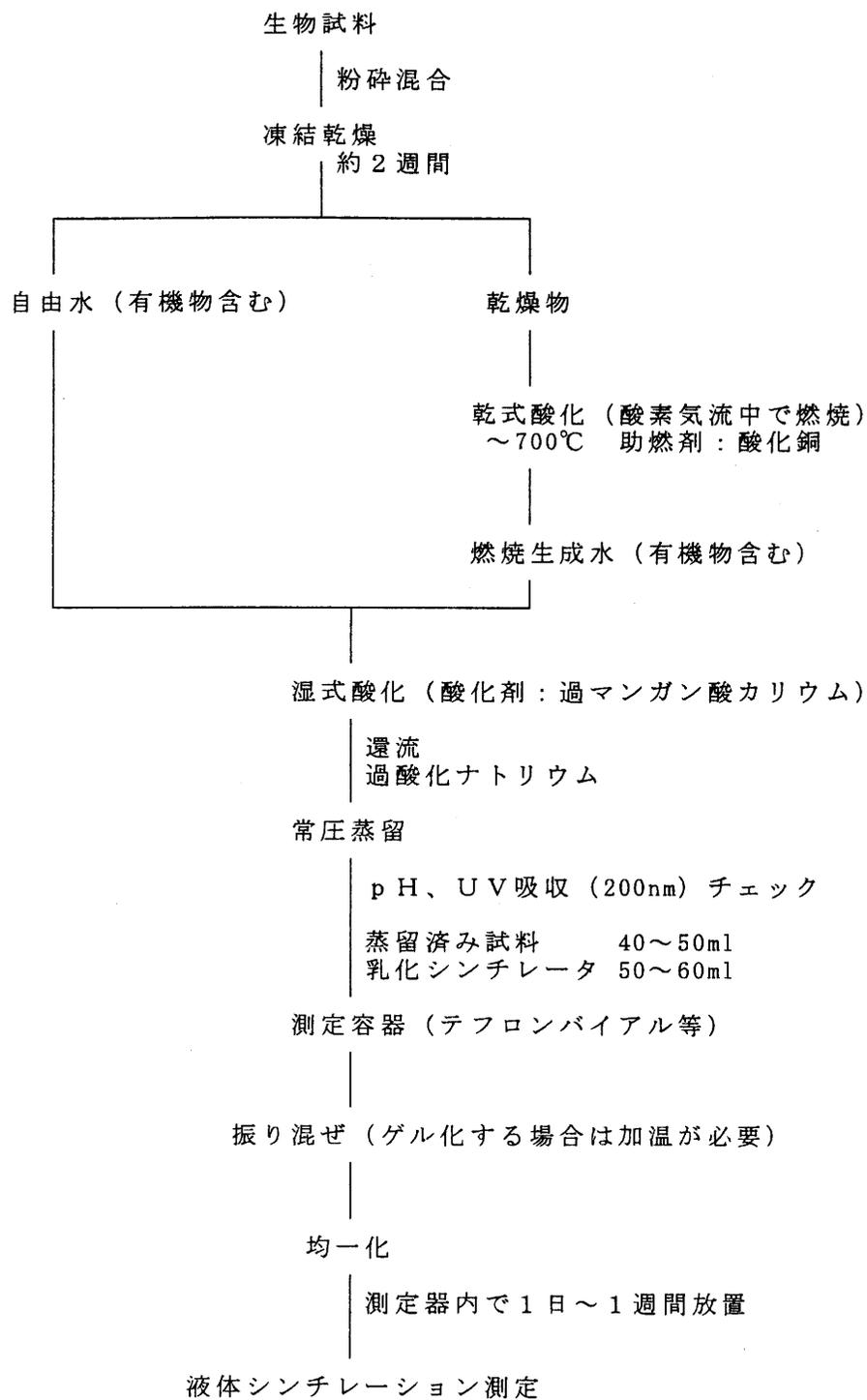


(b) 水素ガス状トリチウム



* 以下、水蒸気状トリチウムの操作と同じ。

3. 生物試料



〔付録2〕 クロスチェックの結果

本分析法を用いて、精米、すり身および海水中のトリチウムを各分析機関で分析した。

1. 試料の調製

(1) 精米

凍結乾燥し、自由水を回収した。この自由水を二分割し、片方にトリチウム濃度が約4Bq/Lとなるよう一定量のトリチウム標準溶液を添加し、十分混合して分析試料とした。もう片方は、そのまま分析試料とした。

乾燥物はそのまま分析試料とした。

(2) すり身

凍結乾燥し、自由水を回収した。この自由水を二分割し、片方にトリチウム濃度が約4Bq/Lとなるよう一定量のトリチウム標準溶液を添加し、十分混合して分析試料とした。もう片方は、そのまま分析試料とした。

乾燥物は、十分に粉碎混合して分析試料とした。

(3) 海水

トリチウム濃度が約4Bq/Lとなるよう一定量のトリチウム標準溶液を海水に添加し、十分混合して分析試料とした。

2. クロスチェック実施機関

クロスチェックを実施した機関を以下に示す。

東京都立産業技術研究所

日本原子力研究所東海研究所

福井県原子力環境監視センター 福井分析管理室

放射線医学総合研究所

(財)日本分析センター

3. 結果

クロスチェックの結果を付表2-1に示す。

付表2-1 クロスチェック実施結果

(単位: Bq/L)

試料名 分析機関	精米 TFWT		精米 OBT	すり身 TFWT		すり身 OBT	海水	備考
	無添加	添加		無添加	添加		添加	
A	1.95±0.21	3.46±0.21	1.1±0.31	0.849±0.20	4.38±0.22	0.42±0.42	4.02±0.24	蒸留法
B	1.44±0.18	4.86±0.20	-	0.93±0.17	5.04±0.20	-	4.61±0.20	蒸留法
C	-	-	-	-	-	-	4.05±0.07	SPE電解法
D	-	-	-	-	-	-	4.4±0.1	Fe-Ni電解法
E	0.64±0.13	4.6±0.19	0.66±0.15	0.15±0.15	4.3±0.16	0.98±0.13	4.0±0.16 4.1±0.04 4.2±0.04	蒸留法 Fe-Ni電解法 SPE電解法
平均	1.34	4.31	0.88	0.64	4.57	0.70	4.20	
標準偏差	0.66	0.74	0.31	0.43	0.41	0.40	0.23	
変動係数(%)	49.25	17.17	35.23	67.19	8.97	57.14	5.48	
範囲	0.64~1.95	3.46~4.86	0.66~1.1	0.15~0.93	4.3~5.04	0.42~0.98	4.0~4.61	

注: 誤差は計数誤差(1σ)を示す

(参考文献)

<環境トリチウム>

- N. Ikeda , K. Tanaka and R. Seki : Determination of Tritium Concentration in Hot Spring Waters , *Radioisotopes* , 22(11) , 23-27 (1973)
- J. Shimada : The Time Series Variations of Tritium Concentration in Precipitation and its Relationships to the Rainfall-Inducing Air Mass , *Radioisotopes* , 27(12) , 709-714 (1978)
- N. Momoshima , M. Inoue , Y. Nakamura , T. Kaji and Y. Takashima : Recent Environmental Tritium Levels in Japan - II Coastal Seawater and Lake Water , *J. Radioanal. Nucl. Chem. , Letters* 104(3) , 141-150 (1986)
- Y. Inoue : Recent Trend and Topics in Study of Environmental Tritium , *日本原子力学会誌* , 31(7) , 791-795 (1989)
- S. Hisamatsu and Y. Takizawa : Transfer of Fallout Tritium from Environment to Human Body , *Radioisotopes* , 38(9) , 381-389 (1989)
- T. Nakagawa , O. Sato and T. Hashimoto : Recent Tritium Levels of River Waters and Precipitations in Niigata Prefecture , Central Japan , *Radioisotopes* , 38(10) , 434-439 (1989)
- N. Momoshima and Y. Takashima : Variation of Tritium Concentration in Rain at Fukuoka , *Memories of the Faculty of Science , Kyusyu University Ser. C* , 18(1) , 21-30 (1991)
- N. Momoshima , T. Kaji , I. T. Poppy , N. Inoue and Y. Takashima : Tritium Concentration of River Water on Northern and Southern Islands of Japan , *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* , Articles 150(1) , 163-169 , (1991)
- N. Momoshima , T. Okai , T. Kaji and Y. Takashima : Distribution and Transformation of Various Chemical Forms of Tritium in the Environment , *Radiochimica Acta* , 54 , 129-132 (1991)
- S. Okada and N. Momoshima : Overview of Tritium : Characteristics , Sources , and Problems , *Health Physics* , 65(6) , 595-609 (1993)

- M. J. Wood , R. G. C. McElroy , R. A. Surette and R. M. Brown : Tritium Sampling and Measurement , *Health Physics* , 65(6) , 610-627 (1993)
- K. Matsuura , Y. Sasa , C. Nakamura , H. Katagiri : Levels of Tritium Concentration in the Environmental Samples around JAERI TOKAI , *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* , Articles , 197 , 2 , 295-307 (1995)
- 徳山秀樹 , 吉田暁美 : 夜光時計から漏洩した水蒸気状トリチウムの水への移行 , *Radioisotopes* , 47 , 560-562 (1998)

< 大気 >

- 篠原邦彦 , 渡辺均 , 野村保 , 大和愛司 : 大気中トリチウムの測定と被曝線量の推定 , *保健物理* , 18 , 231-236 (1983)
- H. Noguchi and S. Kato : Conversion of Tritium Gas to Tritiated Water in the Environment (Literature Survey) , *保健物理* , 20 , 49-59 (1985)
- H. Tokuyama and M. Oonishi : Precipitation Washout of Tritiated Water Vapor from a Nuclear Reactor , *J. Environ. Radioactivity* , 34(1) , 59-68 (1997)

< 生物試料 >

- I. Gasc , Z. Vargay , E. Dobis , S. Dombi , K. Payer and L. Otvos : A New Automatic Combustion Method for the Liquid Scintillation Assay of Tritium and Carbon-14 in Singly or Doubly Labelled Organically Materials , *Journal of Radioanalytical Chemistry* , 68 , 93-105 (1982)
- B. G. Blaylock, F. O. Hoffman and M. L. Frank: Tritium in the Aquatic Environment , *Radiation Protection Dosimetry* , 16 , 65-71 (1986)
- H. Forstel : Uptake of Elementary Tritium by the Soil , *Radiation Protection Dosimetry* , 16 , 75-81 (1986)
- C. Bunnenberg , J. Feinhals and B. Wiener : Differences in the Behavior of HTO and H₂O in Soil after Condensation from the Atmosphere and Conversion of HT to HTO and OBT in Soil Relative to Moisture Content and Pore Volume , *Radiation Protection Dosimetry* , 16 , 83-87 (1986)

- Y. Belot , C. Caput and D. Gauthier : Distribution of the Organically Bound Tritium in Vegetation Exposed to Fall-Out , *Radiation Protection Dosimetry* , 16 , 111-113 (1986)

- H. Forstel , H. Papke and I. Hillman : Uptake of Tritium in the Organically Bound Form into the Biomass of the Soil , *Fusion Technology* , 14 , 1258-1263 (1988)

- Y. Takashima , N. Momoshima and T. Kaji : High Specific Activity of Organically Bound Tritium in Pine Needles and Search for its Cause in the Environment , *IPPJ-REV* , 46-58 (1989)

- 久松俊一 , 滝澤行雄 : 環境から人体への核実験起源トリチウムの移行 , *Radioisotopes* , 38(9) , 381-389 (1989)

- S. Hisamatsu , T. Katsumata , Y. Takizawa , Y. Inoue , K. Isogai , J. Kim , H. Katagiri , Y. Takashima , T. Kaji , F. Nagatani , K. Ueno and M. Itoh : Interlaboratory Comparison of Low-level Organic Tritium Measurement in Environment Samples , *Radioisotopes* , 39 , 457-463 (1990)

- Y. Inoue and T. Iwakura : Tritium Concentration in Japanese Rice , *J. Radiat. Res.* , 31 , 311-323 (1990)

- T. Kaji , N. Momoshima and Y. Takashima : Behaviour of Tritiated Hydrogen Gas (HT) in the Environment : A Review , 大分工業高等専門学校研究報告 第28号 , 84-90 (1992)

- S. Hisamatsu , T. Katsumata and Y. Takizawa : Tritium Concentration in Foods and Human Tissues : Estimation of Mean Residence Time of Organically-Bound Tritium Coastal Cartilage and Sternum , *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* , 161(2) , 455-463 (1992)

- T. Kaji , M. Nakamuta , N. Momoshima and Y. Takashima : Tritium Concentration in Seaweed , 大分工業高等専門学校研究報告 第29号 , 103-107 (1993)

- S. Diabate and S. Strack : Organically Bound Tritium , *Health Physics* , 65(6) , 698-712 (1993)

- Y. Inoue , K. Miyamoto-Tanaka and T. Iwakura : Transfer of Environmental Tritium into Organically Bound Form in Foodstuffs and Plant , 放射能調査研究報告書 , NIRS-R-25 , 35-39 (1994)
- S. Hisamatsu , Y. Inoue and Y. Takizawa : Organically-Bound Tritium Concentration in Unhulled Rice Samples Harvested between 1979 to 1991 , *J. Radiat. Res.* , 35 , 112-115 (1994)
- D. Galeriu : Transfer Parameters for Routine Release of HTO - Consideration of OBT , *AECL Research* , 11052 , 21p (1994)
- O. Edlund : COWTRI - A Dynamic Compartment Model for the Transfer of Tritium to Milk in a Lactating Dairy Cow , *Fusion Technology* , 28(3) , 846-852 (1995)
- K. Miyamoto , K. Kimura and S. Hongo : A Transfer Model of Tritium in a Local Hydrosphere , *Fusion Technology* , 28 , 910-917 (1995)
- S. Strack , S. Diabate , J. Muller and W. Raskob : Organically Bound Tritium Formation and Translocation in Crop Plants. Modelling and Experimental Result, *Fusion Technology* , 28(3) , 951-956 (1995)
- S. Fuma and Y. Inoue : Simplified and Sensitive Analysis of Organically Bound Tritium in Tree Rings to Retrospect Environment Tritium Levels , *Appl. Radiat. Isot.* , 46(10) , 991-997 (1995)
- S. Hisamatsu , Y. Inoue and Y. Takizawa : Tritium Concentrations of Blood Samples Collected Throughout Japan , *Health Physics* , 68(4) , 499-502 (1995)
- S. Hisamatsu , Hikaru Amano , Keisuke Isogai , Mariko Atarashi , Hongda Zhu and Yukio Takizawa : Organically-Bound ³H Concentration in Rice around Atomic Energy Facilities , *Health Physics* , 74 , 4 , 448-450 (1998)

<液体シンチレーション測定>

- 佐竹洋 : 液体シンチレーションカウンタに観測されたバックグラウンド計数の日変化, *Radioisotopes* , 32(3) , 113-116 (1983)
- J. C. Elliott : Effect of Vial Composition and Diameter on Determination of Efficiency , Background , and Quench Curves in Liquid Scintillation Counting , *Anal. Chem.* , 56(4) , 758-761 (1984)

- Y. Inoue and T. Iwakura : Effect of Chemical Quenching on Background Counting Rate in Tritium Channel of a Large-Volume Liquid Scintillation Counter , *Radioisotopes* , 33(7) , 431-436 (1984)
- T. Hashimoto , Y. Sakai , M. Nonaka and T. Nakagawa : Two Correction Methods of Detection Efficiency in Low-level Tritium Counting- Centroid Method of Compton Spectra and Internal Standard Method Using Alpha Emitter , ^{210}Po - , *Radioisotopes* , 37(10) , 545-551 (1988)
- 青木達 : 低バックグラウンド液体シンチレーション計測に現れるラドンの影響 , *Radioisotopes* , 40(12) , 508-511 (1991)
- L. Kaihola : Glass Vial Background Reduction in Liquid Scintillation Counting , *The Science of the Total Environment* , 130/131 , 279-307 (1993)
- 佐藤兼章 , 小野容子 , 新田済 , 前山健司 , 磯貝啓介 , 樋口英雄 : 液体シンチレーション測定によるトリチウムの分析結果の信頼性および測定バイアルの検討 , *Radioisotopes* , 46 , 135-143 (1997)

< 電解濃縮 >

- T. Takahashi , T. Hamada and S. Ohno : Improvement in Enrichment Procedure for Analysis of Tritium in Natural Water , *Radioisotopes* , 17(8) , 9-14 (1968)
- K. Kitaoka : On the Electrolytic Separation Factor of Tritium , *Radioisotopes* , 30(5) , 247-252 (1981)
- T. Florkowski : Low-level Tritium Assay in Water Samples by Electrolytic Enrichment and Liquid-Scintillation Counting in the IAEA Laboratory , *Methods of low-level counting and spectrometry* , 335-351 (1981)
- C. B. Taylor : Present Status and Trends in Electrolytic Enrichment of Low-level Tritium in Water , *IAEA-SM-252/68* , 303-323 (1981)
- T. Kaji , N. Momoshima , Y. Nakamura and Y. Takashima : Low-level Tritium Measurements Using Electrolytic Enrichment Technique , *Memories of the Faculty of Science , Kyusyu University Ser. C* , 14(2) , 269-276 (1984)

- Y. Kondo , M. Sasaki and S. Kimura : Efficiency of Tritium Enrichment by Electrolytic Cell with Multi-Nickel-Plates Electrode and Application to Determination of Tritium in Environmental Water , *Radioisotopes* , 33(6) , 357-362 (1984)
- T. Konno , H. Suguro and N. Itoh : A Method for the Determination of Tritium in Environment Water Samples by Electrolytic Enrichment , *Radioisotopes* , 35(1) , 1-8 (1986)
- M. Nishikawa , M. Enoda , K. Kotoh and K. Koga : Enrichment and Volume Reduction of Tritiated Water Using Electrolysis Cell Having Hydrogen Permeable Cathode , *J. Nucl. Sci. Technol.* , 23(10) , 905-913 (1986)
- H. Satake and S. Takeuchi : Electrolytic Enrichment of Tritium with Ni-Ni and Fe-Ni Electrodes , 富山大学トリチウム科学センター研究報告 , 7 , 73-80 (1987)
- Y. Inoue and K. Tanaka-Miyamoto : Statistical Evaluation of Variations in Electrolytic Enrichment Factors of Tritium , *Appl. Radiat. Isot.* , 38(12) , 1013-1018 (1987)
- 加治俊夫 , 高島良正 : コンピュータ制御したトリチウムの小型電解濃縮装置 , *Radioisotopes* , 39(3) , 106-109 (1990)
- 平井英治 , 松岡信明 , 高島良正 : トリチウムの電解濃縮における減容比と回収率について—ノンスパイク法トリチウム分析の可能性— , *Radioisotopes* , 39(11) , 503-506 (1990)
- H. Satake and S. Takeuchi : Electrolytic Enrichment of Tritium with Fe-Ni and Ni-Ni Electrodes and Estimation of Tritium Enrichment Factor Using Fe-Ni Electrodes , *Geochemical Journal* , 35(6) , 429-435 (1991)
- M. Kakiuchi , K. Tanaka and K. Kigoshi : Natural Tritium Measurements : Determination of the Electrolytic Enrichment Factor of Tritium , *Appl. Radiat. Isot.* , 42(8) , 741-748 (1991)
- A. Bruggeman , A. Rahier , R. Cornelissen and J. M. Miller : Capillary Electrolysis and Tritium Enrichment , *Fusion Technology* , 1133-1136 (1992)

- ・ 斎藤正明 , 高田茂 : トリチウム濃縮装置の改善—トリチウム電解濃縮実験における誤差要因— , 東京都立アイソトープ総合研究所年報 , 11-15 (1993)
- ・ 斎藤正明 , 高田茂 : トリチウム濃縮装置の改善—固体重合体電解質法と溶液電解法の比較— , 東京都立アイソトープ研究所年報 , 14-19 (1993)
- ・ C. B. Taylor : The Relationship between Electrolytic Deuterium and Tritium Separation Factors , and Attainment of Improved Accuracy in Radiometric Low-level Tritium Measurement , *Appl. Radiat. Isot.* , 45(6) , 683-692 (1994)
- ・ P. Benzi , F. Nebbia , R. Righetti and P. Volpe : Electrolytical Enrichment for Liquid Scintillation Determinations of Low Tritium Samples : A Revised Metodology , *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* , 196(1), 15-24 (1995)
- ・ J. R. Stencel , O. A. Griesbach , G. Ascione , S. M. Elwood and R. A. Frankenfield : Practical Aspects of Environmental analysis for Tritium Using Enricment by Electrolysis , *Radioactivity & Radiochemistry* , 6(2) , 40-49 (1995)
- ・ M. Saito and S. Takata : Improvements of Tritium Enrichment for Low Level Measurement , 東京都立アイソトープ総合研究所研究報告 第12号 , 71-79 (1995)
- ・ M. Saito , S. Takaat , T. Shimamune Y. Nishiki H. Shimazu and T. Hayashi : Tritium Enrichment by Electrolysis Using Solid Polymer Electrolyte , *Radioisotopes* , 45(5) , 285-292 (1996)
- ・ K. Uematsu , H. Yamazaki and M. Sato : Tritium Enrichment by Electrolysis Using Solid Polymer Electrolyte , *Radioisotopes* , 45(6) , 375-377 (1996)
- ・ 斎藤正明, 高田茂 : 固体高分子電解質方式トリチウム自動濃縮装置の開発 , *Radioisotopes* , 45(8) , 483-490 (1996)

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

池田 長生	(社) 日本アイソトープ協会
石黒 秀治	(財) 原子力研究バックエンド推進センター
磯貝 啓介	(財) 日本分析センター
今村 博香	鹿児島県
岩島 清	(株) 環境管理センター、放射線審議会測定部会長
植頭 康裕	核燃料サイクル開発機構
小村 和久	金沢大学
斎藤 正明	東京都立産業技術総合研究所
佐藤 兼章	(財) 日本分析センター
白石 文夫	元立教大学
徳山 秀樹	福井県
殿内 重政	新潟県
中村 吉秀	(社) 日本アイソトープ協会
野口 宏	日本原子力研究所
樋口 英雄	(財) 日本分析センター
久松 俊一	(財) 環境科学技術研究所
福嶋 浩人	(財) 日本分析センター
宮本 霧子	放射線医学総合研究所
村上 博幸	日本原子力研究所
村松 康行	放射線医学総合研究所
森本 隆夫	(財) 日本分析センター
渡辺 均	動力炉・核燃料開発事業団

(敬称略・五十音順)

(所属は、ご協力を頂いた時点における所属機関名を記した。)

放射能測定法シリーズ

1. 全ベータ放射能測定法	昭和51年 9月 (2訂)
2. 放射性ストロンチウム分析法	昭和58年12月 (3訂)
3. 放射性セシウム分析法	昭和51年 9月 (1訂)
4. 放射性ヨウ素分析法	平成 8年 3月 (2訂)
5. 放射性コバルト分析法	平成 2年 2月 (1訂)
6. NaI(Tl)シンチレーションスペクトロメータ 機器分析法	昭和49年 1月
7. ゲルマニウム半導体検出器による ガンマ線スペクトロメトリー	平成 4年 8月 (3訂)
8. 放射性ジルコニウム分析法	昭和51年 9月
9. トリチウム分析法	平成14年 7月 (2訂)
10. 放射性ルテニウム分析法	平成 8年 3月 (1訂)
11. 放射性セリウム分析法	昭和52年10月
12. プルトニウム分析法	平成 2年11月 (1訂)
13. ゲルマニウム半導体検出器等を用いる 機器分析のための試料の前処理法	昭和57年 7月
14. ウラン分析法	平成14年 7月 (2訂)
15. 緊急時における放射性ヨウ素測定法	平成14年 7月 (1訂)
16. 環境試料採取法	昭和58年12月
17. 連続モニタによる環境 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
27. 蛍光ガラス線量計を用いた環境 γ 線量測定法	平成14年 7月
28. 環境試料中プルトニウム迅速分析法	平成14年 7月

トリチウム分析法（2訂）

平成 9年 1月 31日 第1刷 発行
平成 14年 7月 31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 (043) 423-5325 (代表)
(043) 424-8663 (直通)
F A X (043) 423-4071