

第7章

溶存態放射性Csの濃縮・測定法

- 7. 1 蒸発濃縮法
- 7. 2 AMP法
- 7. 3 PBカートリッジ法
- 7. 4 イオン交換樹脂法
- 7. 5 精度評価試験

手法名	蒸発濃縮法	AMP法	PBカートリッジ法	イオン交換樹脂法
初期費用	一般的な科学実験機器	一般的な科学実験機器	専用機器	専用機器
前処理費用	電気・ガス代	AMP、ろ紙	専用カートリッジ	陽イオン交換樹脂
前処理時間	約72時間	24時間以上	約8分	約10分
測定時間 (注1 速い順)	4	1	2	3

0.45mmメンブレンフィルターでのろ液20Lを用いて濃縮した場合を想定しており、ラボ、現地、溶存態放射性セシウム濃度によって、異なることを認識されたい。

注1 測定時間は同じ濃度のサンプルを蒸発濃縮(2Lマリネリ)、AMP法(U8)、PBカートリッジ法(非破壊)、イオン交換樹脂法(0.7マリネリ)の測定時間に基づき、順位つけている。

第7.1節

蒸発濃縮法

技術資料「環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法」では、「**4.3蒸発濃縮法**」に説明されている。

- ❑ 蒸発濃縮法は、降水物（雨水、ちり）、淡水、海水中の放射性物質を分析できる。
- ❑ 放射性セシウムの沸点が水の沸点と比べて高いことを利用し、試料を加熱することで水を蒸発させ、放射性セシウムを濃縮する方法である。
- ❑ コスト：使用する器具等は、一般的な科学実験で使用するもので対応できるため、多くの機関において、低コストで容易に実施可能である。
- ❑ 時間：20Lの試料を蒸発濃縮時に試料の温度を70℃～80℃で行った場合、ろ過などの前処理を除き加熱時間のみで約72時間が必要である。（ステンレス寸胴・ガス火使用時は約5時間）
- ❑ 濃縮作業時間は、使用する資機材、季節などによって異なる。



- ・ ガスバーナー、電熱器、ホットプレート、ステンレス寸胴、ビーカー



- ・ ポリスマン、シリコン製ヘラ、蒸留水、マリネリ容器、内袋、外袋、ポリ容器、はかり、ガラス棒、手袋等

操作手順(概要)

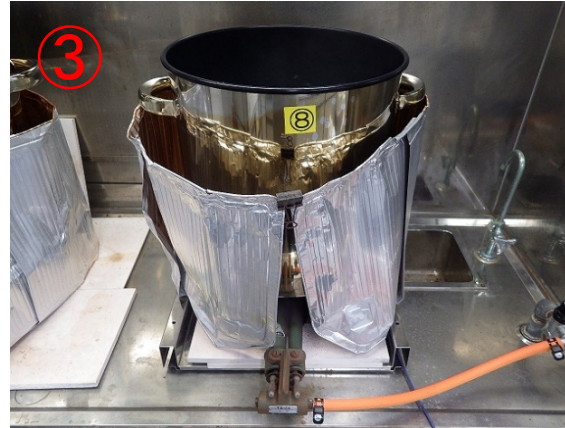
1. コンタミが少ない場所を準備し、0.45mmメンブレンフィルターでろ過したろ過試料(20ℓ)の一部を磁器蒸発皿またはステンレス寸胴、ビーカー等に移す(濃縮手順①②)。
2. ガスバーナーまたは電熱器、ホットプレート等を用い、沸騰しないように注意しながら加熱濃縮する。液量が約半分になったら残っている試料を加え、濃縮を続ける(濃縮手順③～⑦)。
3. 液量が少なくなったならば、これを一つのビーカーまたは、小さい磁器蒸発皿等に移し替えてさらに濃縮する。濃縮に使用した容器は少量の水あるいは試料の一部で洗浄して濃縮液に加える。塩類が析出している時には、ポリスマンを用いて器壁をよくこすり、洗浄して加える(濃縮手順⑧⑨)。
4. 濃縮した液を測定容器に移す(濃縮手順⑧～⑰)。 (3)と同じ方法で濃縮に使用した容器を洗浄する(濃縮手順⑧)。すぐに測定できない場合は、ポリ容器等に移して冷蔵保管する(濃縮手順⑩)。
5. 測定容器に移した後、量が少ない場合は蒸留水等を加え、さらに濃縮の必要があれば、赤外線ランプを使用して加熱濃縮する(濃縮手順⑱⑲)。
6. 放冷後測定容器の蓋を締めて密封し(必要なら接着剤を使用する)測定試料とする(濃縮手順⑳)。

本手順は、文部科学省が1982年に発行した「ゲルマニウム半導体検出器等を用いる危機分析のための試料の前処理法、放射能測定法シリーズ13」のp.6から追記(赤字)、削除(注意点に移動)を行い、作成している。

操作手順(画像付)



① ホットプレートの準備



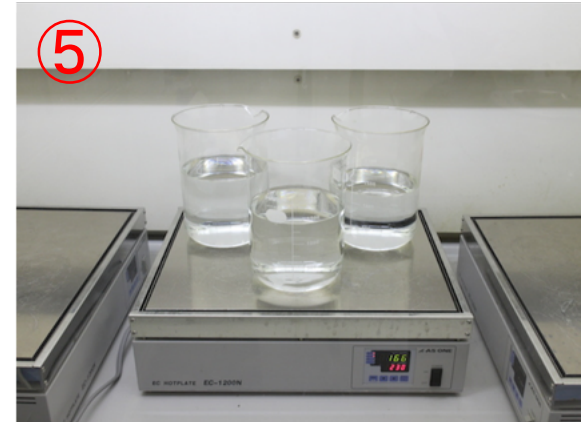
③ ステンレス寸胴で加熱
(写真は36L)



④ ビーカーに移す



② 試料をビーカー等に移す

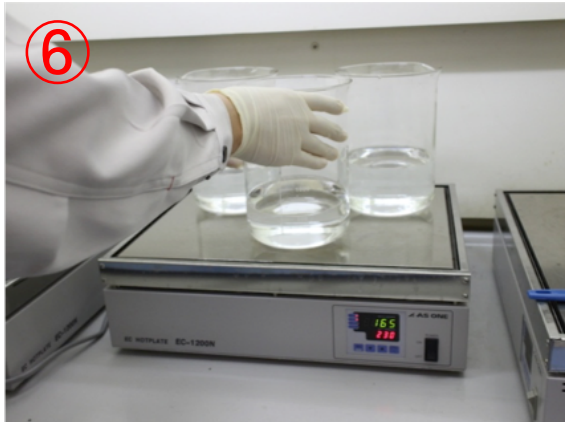


⑤ ビーカーで加熱
(写真は2L)

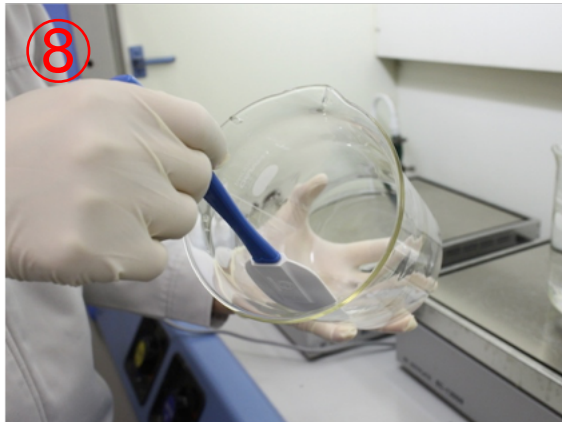
(サンプル量が多い場合)

(サンプル量が少ない場合)

操作手順(画像付)



⑥ 手で触れる程度の温度



⑧ シリコン製ヘラで
壁面をこする

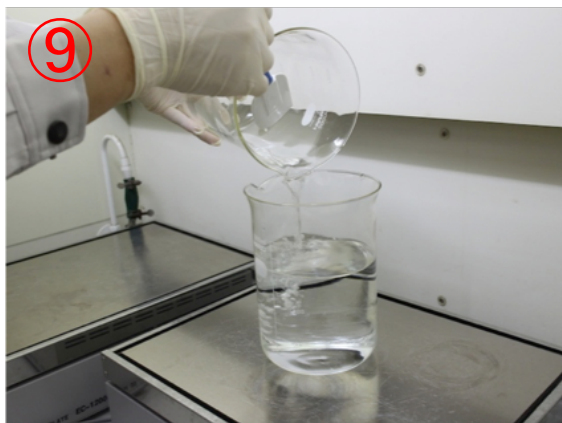


⑩ ポリ容器に移して
冷蔵保管する

(すぐ測定しない場合)



⑦ 試料の追加



⑨ ビーカー1つにまとめる

➡ ⑪の手順に進む

(すぐ測定する場合)



⑪ マリネリ容器の準備



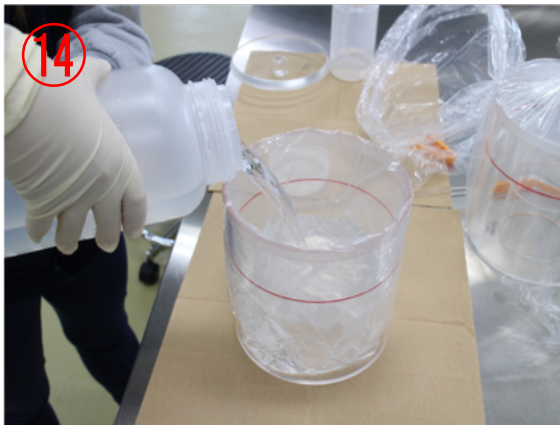
⑬ 内袋をマリネリに入れる



⑮ マリネリと内袋の隙間の様子



⑫ 内袋を裏返す



⑭ 試料を内袋の中に移す



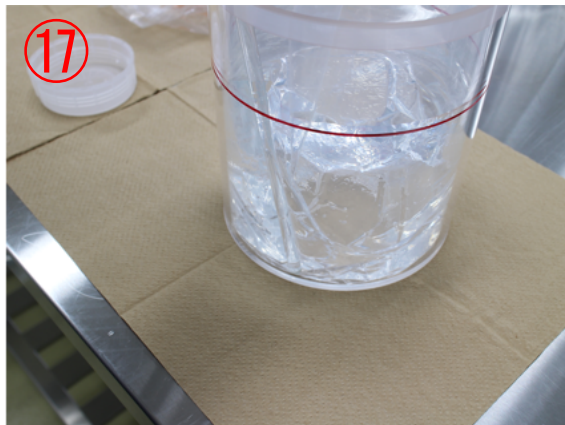
⑯ ガラス棒を用いて隙間の空気を減らす

操作手順(画像付)

(濃縮後の量が少ない場合)

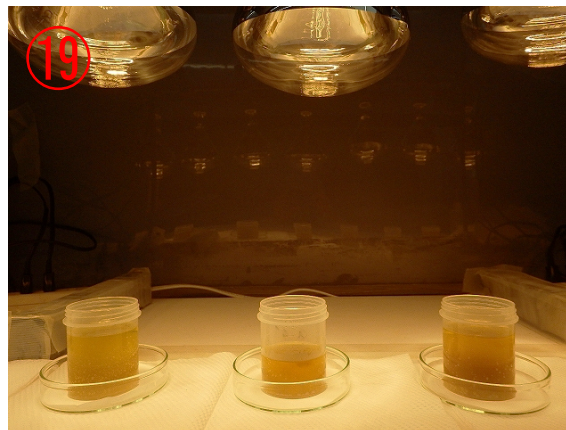


⑱ 蒸留水で2L線まで調整する



⑰ 徐々に隙間を減らす

(濃縮後の量が多い場合)



⑲ 赤外線ランプで加熱濃縮する



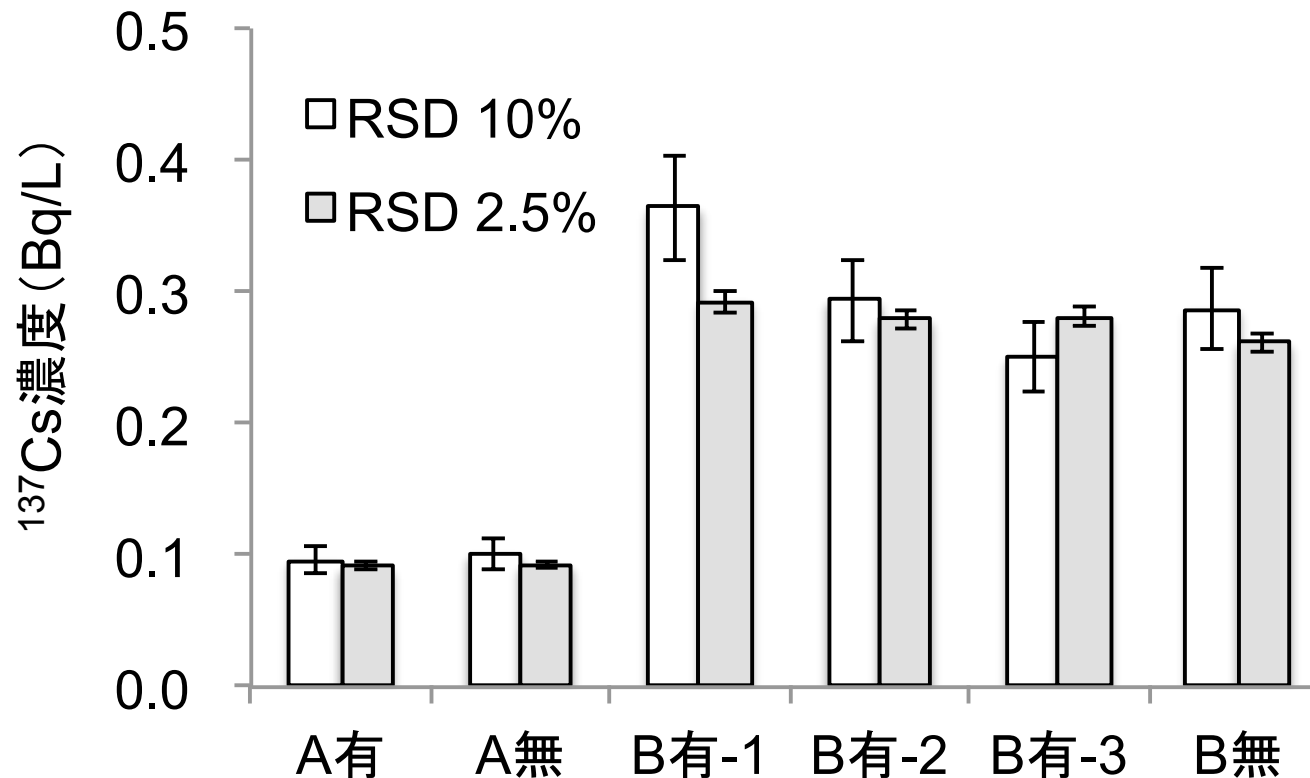
⑳ 蓋を閉め試料とする

1. 本手法は、低コストで前処理が可能で回収率が高い手法（ほぼ全量を回収できる）ではあるが、濃縮処理に時間と手間を要することから、サンプル数が少ない場合に適している（手法の選択時）。
2. 濃縮に使用する容器の種類、大きさ、使用する数は、作業環境（加熱器具の能力、作業可能時間）等に応じて効率が良いものを選択する（濃縮手順「概要1」）。
3. 磁製蒸発皿は、耐熱温度が高く外径が広いことから蒸発が速いが、皿の高さが低いので、液量が低下すると突沸しやすくなるため、注意が必要である（濃縮手順「概要1」）。
4. ビーカーは、熱に強くないものもあるので、耐熱温度が高いものを選択する。耐熱温度が250℃以上の硼珪酸ガラスであれば、ホットプレートで使用可能である。また、ステンレス製のビーカーは、ガラス製より蒸発速度が早いですが、塩類が析出している時に目視で確認できない場合がある（濃縮手順「概要1」）。

5. 電熱器などの設置場所は、ドラフトチャンバー内に設置するのが望ましいが、無い場合には、長時間加熱を行うことから火災やコンタミが生じない安全な場所を選定する。また、蒸発により実験室内の湿度が高くなるので、換気が良くできる場所に設置する(濃縮手順「概要1」)。
6. 水中の溶存態放射性Cs濃度は、濃縮後においても土壌や植物より低濃度であるため、実験室を変えるなどコンタミが起きないように十分に配慮をする必要がある。特に、土壌や植物中の放射性物質の研究者とともに実験室を共同利用する場合は注意が必要である(濃縮手順「概要1」)。
7. 固液分離後、試料中に溶存有機物が多く含まれている場合は、加熱時にビーカー等の壁面に付着が生じる可能性があることから、硝酸、硫酸、塩酸などを入れてpH1-2まで下げれば、溶存有機物が分解され、壁面への付着を減らすことができるとされている(濃縮手順「概要1」)。
8. サンプルに硝酸、硫酸、塩酸などを入れる場合は、液量が少なくなった際に酸が蒸発する可能性があるため、液量の管理に注意が必要であり、スクラバー付のドラフトチャンバー内での加熱濃縮が望ましい(濃縮手順「概要1」)。

9. 試料の加熱濃縮時に、液量が少なくなった際に試料を加えることを忘れてしまうとビーカーの中で飛び散ることや底面に塩類が析出する場合がある。析出物は残っている試料または蒸留水を添加すれば、シリコン製のヘラで削り取ることができるが、回収するためには時間と手間がかかるので注意が必要である(濃縮手順「概要2、3」)。
10. 使用した容器は、少量の水あるいは試料の一部を用いて、シリコン製ヘラ等で壁面をこしながら3回程度洗浄し、濃縮液に加える(濃縮手順「概要2、3、4」)。
11. 海塩等ある程度塩を含む場合、温度が下がることで塩が析出するので、濃縮のテクニックが必要になるため、海水は濃縮しない方が望ましい(濃縮手順「概要4」)。
12. 赤外線ランプで加熱濃縮する際に、プラスチック製の容器は強熱すると変形するものがあるのでランプを近づけ過ぎないように注意する。あるいは約60°Cの熱風乾燥器中で濃縮してもよい。塩類やケイ酸が多い場合は水相と固相が分離して不均一になるので、水相がほとんどなくなるまで濃縮する(濃縮手順「概要5」)。

12. 水中の溶存態¹³⁷Csの分析のための前処理時に硝酸添加の有無の差は相対標準偏差10%では確認されず、2.5%で測定した場合でも軽微(添加した方がやや高い傾向)であると報告されている(下図)。



※B有-1、B有-2、B有-3は、同じ条件で3試料での結果

酸添加の有無による¹³⁷Cs濃度測定結果の比較

文部科学省(1982)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, 入手先<<http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No13.pdf>>

水中の放射性セシウムのモニタリング手法に関する技術資料検討委員会(2015)環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法
http://unit.aist.go.jp/georesenv/information/20150917/TechRep_Cs_Monitoring_Water.pdf>

Momo Kurihara, 他26名, Repeatability and reproducibility of measurements of low dissolved radiocesium concentrations in freshwater using different pre-concentration methods, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2019
<http://dx.doi.org/10.1007/s10967-019-06696-2>

Moono Shin, 他6名, Behavior of radiocesium in decontaminated paddy fields in Fukushima Prefecture, Japan, Paddy and Water Environment, 2019
<http://dx.doi.org/10.1007/s10333-019-00694-6>

保高徹生, 他24名, 陸水中における微量溶存態放射性セシウムの濃縮法の比較, 分析化学, 66(4), 299-307, 2017.

Shin, M., 他4名, Dynamic Analysis of Radioactive Cesium in Decontaminated Paddy Fields, Journal of Water and Environment Technology 13(5) 383-394, 2015

第7.2節

AMP法

技術資料「環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法」では、「3.4リンモリブデン酸アンモニウム(AMP)法」に説明されている。

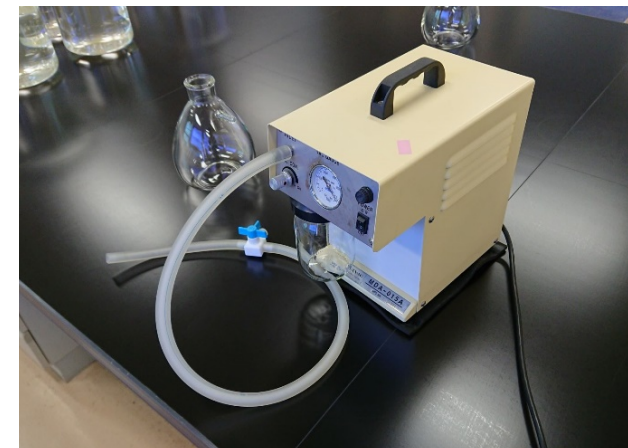
- ❑ 特徴1: 陸水や海水等の様々な試料中の放射性Csの測定に古くから使われている。
- ❑ 特徴2: AMP*が特異的にCsを吸着することを利用した手法であり、酸性にした試料にAMPを加えて溶存態Csを吸着させ、測定試料とする。
- ❑ コスト: 使用する器具等は、ほとんどが一般的な科学実験で使用するもので対応でき、また一試料に使用するAMP(数g)は数百円～千円程度であるため、比較的低コストで実施が可能である。
- ❑ 時間: AMPを加えて攪拌した試料は、一晩程度静置してAMPを沈殿させる必要があるため、作業に1日以上を要する。

*AMP: Ammonium Phosphomolybdate (リンモリブデン酸アンモニウム)

- ポリ容器もしくはビーカー
- 攪拌機
- アルミホイルもしくはラップ
- 定量用ろ紙(BもしくはC)
- 吸引瓶およびアスピレーター
- 漏斗
- 重量計
- デシケーターもしくは乾燥機
- リンモリブデン酸アンモニウム(AMP)
- pH調整用硝酸もしくは塩酸
- 担体を使用する場合は塩化Cs溶液



攪拌機と羽

リンモリブデン酸
アンモニウム

吸引瓶とアスピレーター

本手順は、文部科学省が発行した「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、放射能測定法シリーズ13(1982年)」、「放射性セシウム分析法、放射能測定法シリーズ3(1976年)」、および水中の放射性セシウムのモニタリング手法に関する技術資料検討委員会が作成した「環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法(2015年)」を参考に作成している。

各資料で詳しい手順が異なるが、共通する内容は以下の通りである。

1. 酸性にした水試料に一定量のリンモリブデン酸アンモニウム(AMP)を入れ、よく攪拌する。
2. 水試料中のAMPを沈殿させるため、静置する。
3. 沈殿したAMPをろ過し、回収する。
4. AMPを測定容器に移し、測定試料とする。

各資料による詳しい濃縮手順について、主な違いを以下の表にまとめる。

	放射能測定 シリーズ13 (Geを用いる前処 理法, 1982)	放射能測定 シリーズ3 (放射性Cs分析法, 1976)	* Aoyamaら(2008)	文科省シリーズ13 準拠例
pHの 調整	濃塩酸を使用	硝酸を使用	硝酸を使用しpHを1 以下に調整	試料採取時の酸添加 および保管容器の洗 浄(濃塩酸を使用)に よりpHを1程度に調整
担体	使用しない	使用する	使用する	使用しない
攪拌	AMP添加後 30分間	AMP添加後 20分間	pH調整後、担体添加 後2時間、 AMP添加後1時間	AMP添加後30分間
ろ紙	5種B	5種B	5種C	5種B
沈殿物 の乾燥	アスピレーターで よく吸引する	-	漏斗ごとデシケー ター(室温)で 約1週間乾燥	乾燥器で65°C~80°C、 10から30分間
容器へ の充填	ろ紙ごと充填	-	AMPのみ充填	ろ紙ごと充填

AMP法

Aoyamaら(2008)

操作手順(画像付)



① 試料に酸と安定セシウムを添加して攪拌。容器に覆いをする。



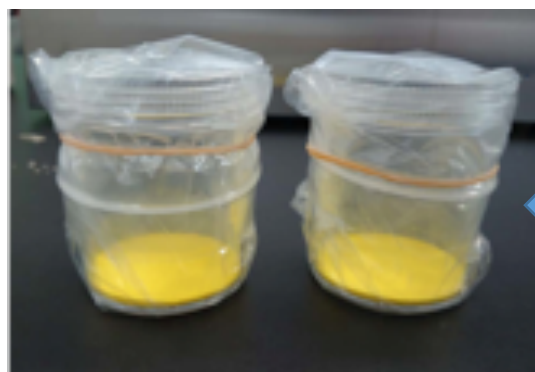
② AMPを沈殿させるため静置



③ 吸引ろ過



④ デシケーター(室温)で乾燥



⑤ 測定容器に充填

注意点

1. 本手順で使用する薬品は「労働安全衛生法に基づき化学物質の使用に係る作業環境測定」の対象ではないが、フードの中であれば容器の破損等に伴う水試料の拡散が限定される。
2. AMPは中性からアルカリ性の領域で水に溶解しやすいため、比較的溶解速度が遅いpH1前後の酸性溶液中で溶存態Csを吸着させる。pHの調整には、試料水約10 kgに対し12M硝酸を20 ml加える(手順1)。
3. 環境水中には溶存態の安定Csも存在しているため、過剰の溶存態安定Cs(試料水約10 kgに対し0.002 mol/lの塩化Cs溶液0.8 ml)を添加し、AMP回収後のろ液中の溶存態Csを測定し、回収率を求める(手順1)。

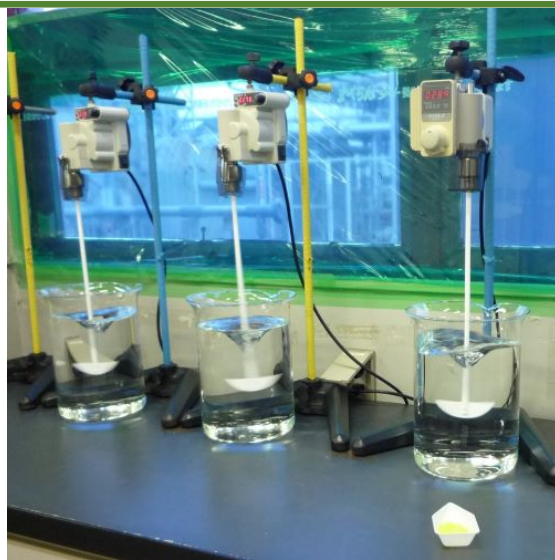
注意点

4. AMPの添加量は試料水約10kgに対し約2.4 g使用する(手順2)。
5. AMPは酸性溶液でも溶解するため、沈殿の静置は一晩以上、20時間以内を目安にろ過を行う(手順3)。
6. ろ過後の沈殿は、海水の場合にはAMPに付着した塩分を除去するために、pH1に調整した硝酸溶液50 mLでろ紙上のAMPを洗浄する(手順4)。
7. 回収したAMP沈殿の乾燥は、乾燥中にホコリ等の混入を防ぐため、ブフナー漏斗ごころ紙でふたをし、AMPの結晶を保持するために1週間程度風乾させる(手順5)。

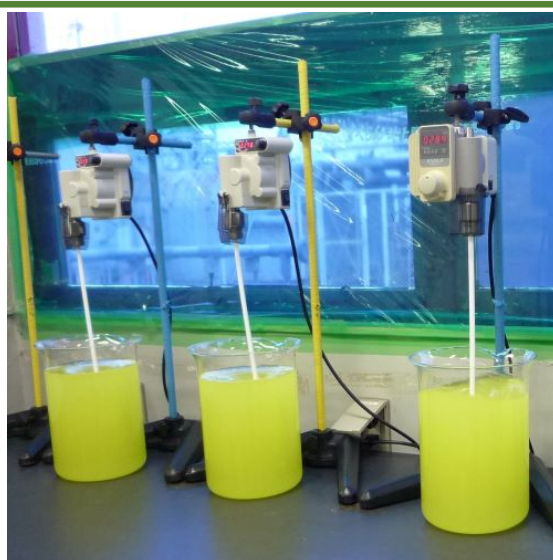
AMP法

文科省シリーズ13準拠例

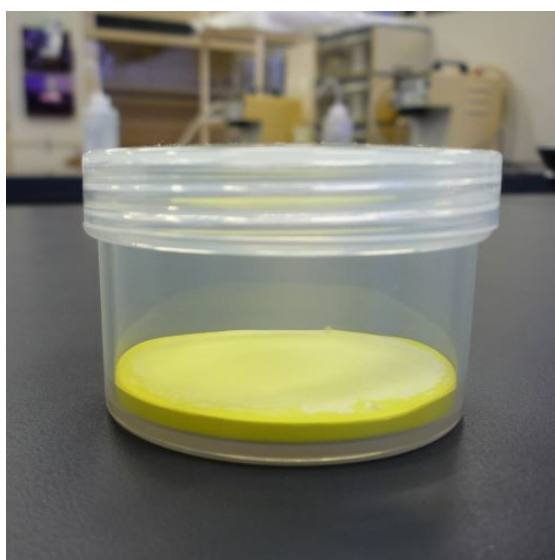
操作手順(画像付)



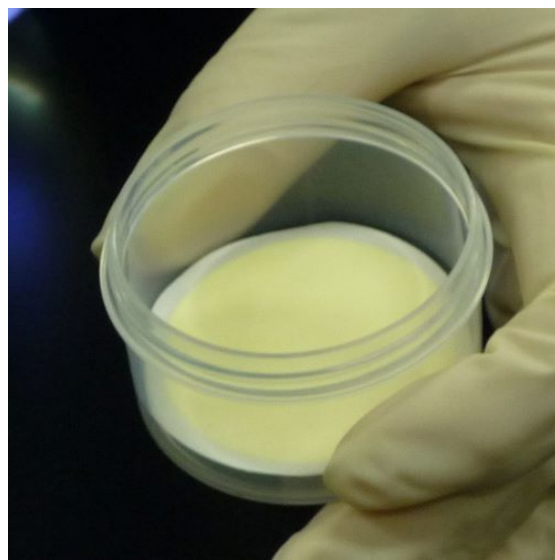
① 試料(左)に酸とAMPを添加して攪拌(右)



② AMPを沈殿させるため静置



④ 測定容器に移し、湿潤させ振とうの後、乾燥



③ 吸引ろ過

注意点

1. AMPは中性からアルカリ性の領域で溶解しやすいため、比較的溶解速度が遅いpH1前後の酸性溶液中で溶存態Csを吸着させる。pHの調整には、濃塩酸を使用する(手順1)。
2. AMPは、溶液中の溶存態Cs に対して過剰量を添加し、全量吸着させる。AMPの添加量は、試料溶液5 L当たり2 gとする(手順2)。
3. AMPは酸性溶液でも溶解するため、沈殿の静置は一晩とし、その後ろ過を行う(手順3)。
4. ろ過時の沈殿の移し替えは、0.1M程度の塩酸溶液を用い、AMPの洗浄も兼ねる(手順4)。

注意点

5. AMP沈殿が測定容器の底面になるように反転させて移す。AMP沈殿が入った測定容器に少量の純水を加え、軽く振とうさせAMP沈殿を全体に広げる。(手順5)
6. AMP沈殿の乾燥は、乾燥器等を用いて65°C～80°Cで10分～30分間、乾燥させる(手順6)。
7. 定期的にAMPの捕集効率を確認した上で、Csの回収率は100%として計算する。

文部科学省(1982)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, 入手先<<http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No13.pdf>>

原子力規制庁監視情報課(2018)緊急時におけるゲルマニウム半導体検出器によるγ線スペクトル解析法, 入手先< <https://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No29.pdf> >

文部科学省(1976)放射性セシウム分析法, 入手先<<http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No3.pdf>>

水中の放射性セシウムのモニタリング手法に関する技術資料検討委員会(2015)環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法
http://unit.aist.go.jp/georesenv/information/20150917/TechRep_Cs_Monitoring_Water.pdf>

Momo Kurihara, 他26名(2019) Repeatability and reproducibility of measurements of low dissolved radiocesium concentrations in freshwater using different pre-concentration methods, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2019
<http://dx.doi.org/10.1007/s10967-019-06696-2>

保高徹生, 他24名(2017) 陸水中における微量溶存態放射性セシウムの濃縮法の比較, 分析化学, 66, 299-307

第7.3節

PBカートリッジ法

技術資料「環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法」では、「**3.6プルシアンブルー(PB)フィルターカートリッジ法**」に説明されている。

- ❑ 特徴：現地もしくはラボでの迅速な溶存態放射性Csの濃縮が可能である。
- ❑ コスト：一回の溶存態Csの濃縮に使用するPBカートリッジの価格は4,000～5,000円程度である。
- ❑ 時間：淡水20L中の放射性Csの濃縮を8分で可能である。
- ❑ 熟練度：複雑な操作はなく、容易に操作が可能である。
- ❑ 測定精度：精度評価試験の結果、良い結果が得られているが、カートリッジ直接測定が誤差要因となる。
- ❑ 特徴：懸濁態Csを回収する機材(6.2節のカートリッジフィルタ一等)を前段に取り付けることで、固液分離と溶存態Csの濃縮処理を現地で同時に行うことができる。

現場

- PBカートリッジ(亜鉛置換体もしくは銅置換体を用いる)
- フィルターハウジング
- 送液チューブ
- ストレーナ(粗大な夾雑物が混入している場合)
- ポンプ(ペリスタルティック式等の送液ポンプが望ましい)
- 電源

実験室

- 重量計
- 乾燥炉

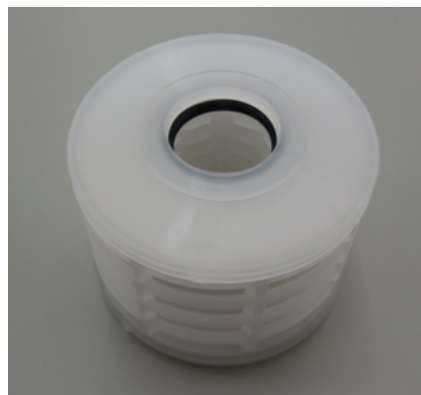


図 亜鉛置換体PB不織布カートリッジ

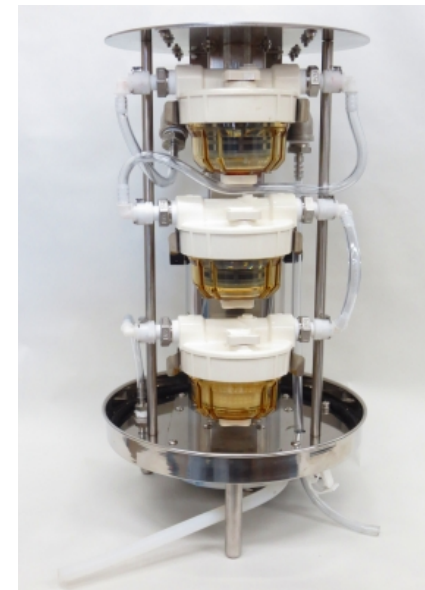
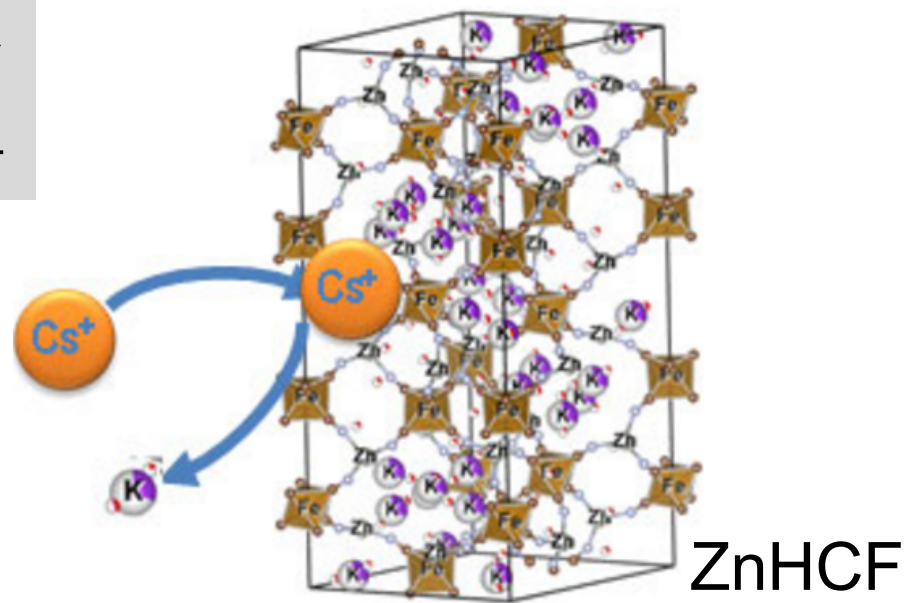


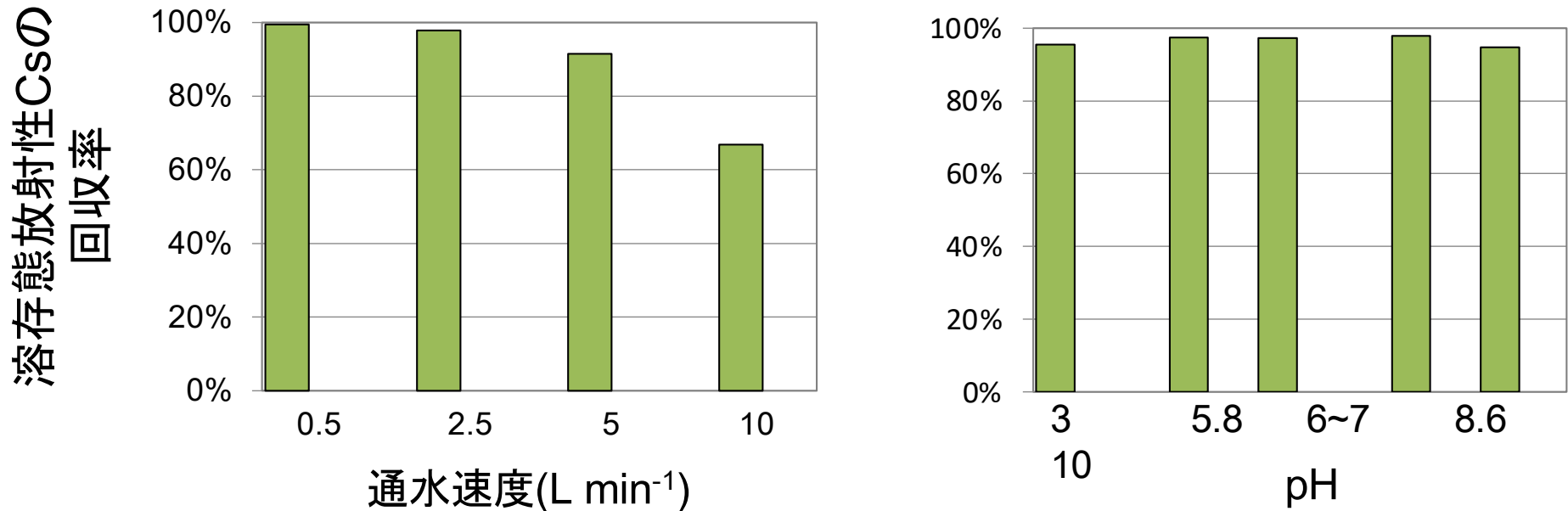
図 フィルターハウジング、送液チューブ、ポンプの一体型装置



高さ 4cm、長さ 480cm
の亜鉛置換体プルシア
ンブルーを担持した不
織布をロール状にし
て、カートリッジ内に封
入



Yasutaka et al.(2015)
産総研プレスリリースより



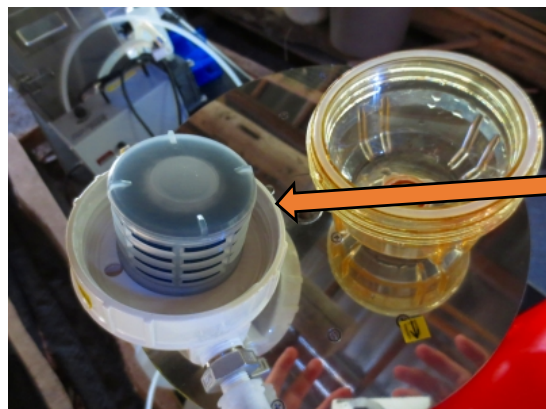
- 通水速度が2.5 L/minでも97%以上の溶存態放射性Csの回収が可能である。
- pHが3～10までの範囲で95%以上の溶存態放射性Csの回収が可能である。

操作手順(概要)

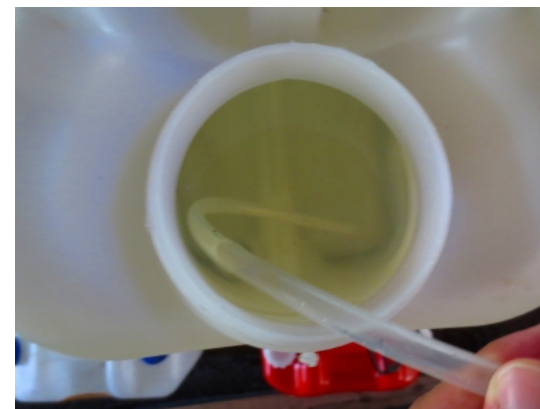
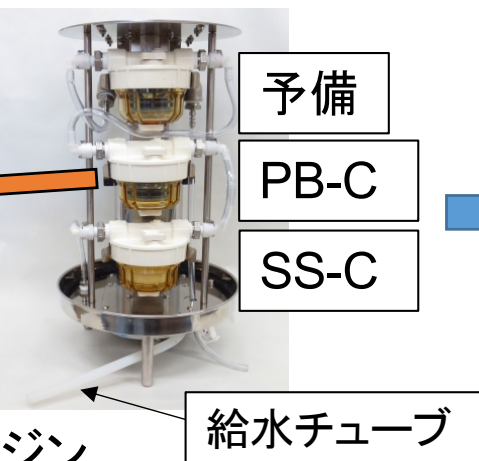
1. 通水する水の重量を測定する。懸濁物質を除去するカートリッジを装着しない場合、通水前に水はろ過をする必要がある。
2. PBカートリッジをハウジングに装着する^(注3)。ハウジングを含め、通水部分に水漏れが生じないかを確認する。なお、懸濁物質を同時に除去する場合には、6.2で説明した懸濁物質を除去するためのカートリッジフィルターを、PBカートリッジフィルターの前に装着する。
3. 送水するためのチューブを、試料水が入った容器に挿入してポンプを稼動し、所定の流量になっていることを確認して、フィルタハウジングに通水する。懸濁物質を除去するフィルターを装着する場合は、6.2の概要を参考にすること。
4. 通水前後の容器重量の差、または流量計による通過流体量から通水量を算定する。
5. ハウジングからカートリッジフィルターを取り出し、分析試料として回収する。

PB
カートリッジ法

操作手順(画像付)



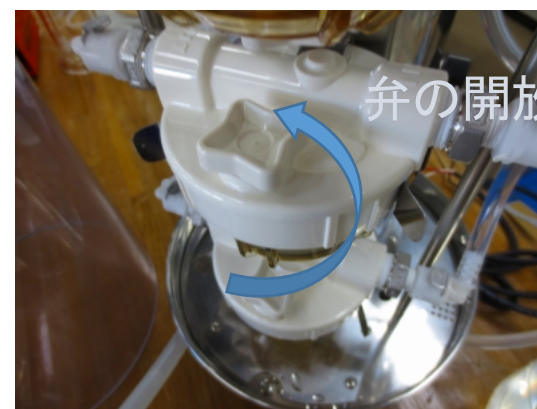
①カートリッジフィルタをハウジングに装着する。



②給水チューブを水タンク内に挿入する



③ポンプをひねり、通水開始



④ハウジングの空気弁を開放し、弁から水が出たら閉める

操作手順(画像付)



⑤ 流量計の読みを見ながらつまみを調整し流量を調整



⑦ 通水前後の容器重量の差、または流量計による通過流体量から通水量を算定する。



⑥ 所定流量通水



※ 亜鉛置換体PBカートリッジの場合、全シアンが環境基準を超過する可能性があるため、通水直後0.5 Lの水を回収し、シアン排水タンク内に保管、適切に処理。

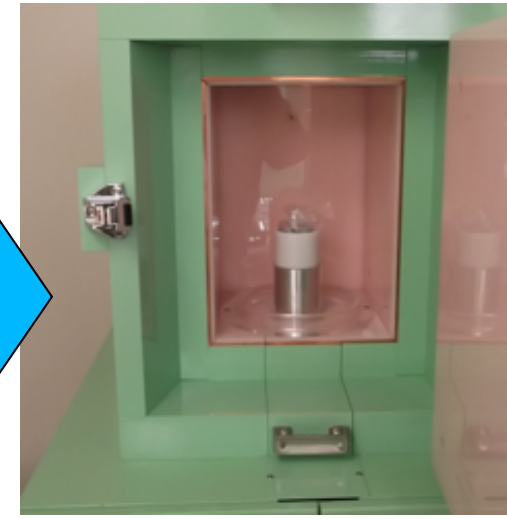
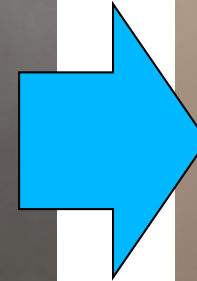


※ 銅置換体PBカートリッジの場合は、pH5-10の範囲であれば、シアンの回収は不要。



⑧ ハウジングからカートリッジを取り出し、回収。

解析方法(非破壊検出)



専用容器にカートリッジを入れて、直接測定

Ge半導体検出器の設定

内径62 mm, 厚さ3.5 mm,
高さ53.5 mm, ポリアセタール樹脂製

設定 検体: 水、容器設定: U-8(100 mL)、高さ: 49.5 mm、
密度: Zn-C・SS-C湿潤重量(g)/127.17 cm³(Zn, SS-C体積)

水中Cs濃度(Bq/L)

$$= \text{分析結果(Bq/kg)} \times \text{補正係数} \times \text{重量(kg)} / \text{通水量(L)}$$

補正係数は、分析を実施するゲルマニウム半導体検出器毎に標準カートリッジ等を用いて補正をすることが望ましいが、一般的な補正係数として、1.41(後ほど修正 & 幅を追記)を使用しても良い。

1. カートリッジ装着後、ハウジングを締める際に、しっかりと噛み合っていることを確認すること。（噛み合っていないと、ハウジングから液漏れが生じる。）
2. 亜鉛置換体プルシアンブルーから、全シアンが溶出するリスクがある。一般的な淡水試料では、0.5L程度は全シアンが含まれる可能性があるため排水を回収する必要がある。

Yasutaka, T., Tsuji, H., Kondo, Y., Suzuki, Y., Takahashi, A., & Kawamoto, T. (2015). Rapid quantification of radiocesium dissolved in water by using nonwoven fabric cartridge filters impregnated with potassium zinc ferrocyanide. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 52(6), 792-800.

Tsuji H., Kondo Y., Suzuki Y., Yasutaka T. (2014) Development of a method for rapid and simultaneous monitoring of particulate and dissolved radiocesium in water with nonwoven fabric cartridge filters. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 299(1), 139-147. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-013-2735-0>

産業技術総合研究所ホームページ, 水中の放射性セシウム回収システム「迅速くん」操作マニュアル

<https://staff.aist.go.jp/t.yasutaka/CsPBwater/images/ZnC-MoniM.ver3.5.pdf>

産業技術総合研究所ホームページ, 水中の放射性セシウム回収システム「迅速くん」操作マニュアル～カートリッジ分析編～

<https://staff.aist.go.jp/t.yasutaka/CsPBwater/images/ZnC-AnalM.ver3.5.pdf>

第7.4節

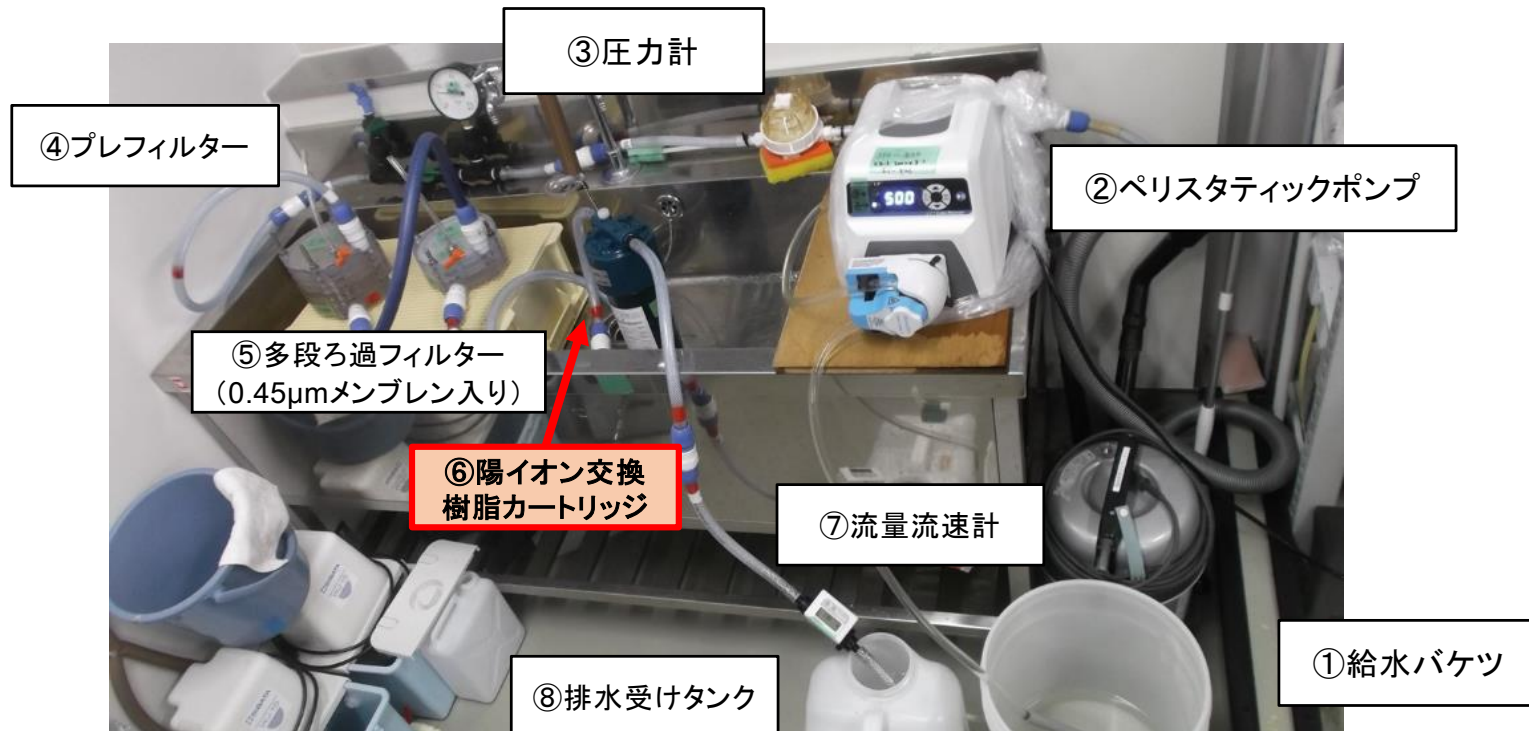
イオン交換樹脂法

技術資料「環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法」では、「**3.7イオン交換樹脂法**」に説明されている。

- ❑ 陽イオン交換樹脂が、放射性セシウムを含む陽イオンを吸着する性質を利用した方法である。塩水に浸すと吸着した陽イオンが溶脱してしまうため、淡水にのみ適用可能である。
- ❑ Na型の陽イオン交換樹脂を用いる。軟水の製造過程等で使用される市販のものを安価に入手できるため、コストパフォーマンスが高い。
- ❑ 水質への悪影響がなく、処理後の水試料を安心して河川等に戻すことができる。
- ❑ 最大通水速度は2L/分程度。500L程度までは回収率100%としてよいことを確認済み。
- ❑ 操作に熟練を要する過程は少ない。

- ポリ容器もしくはビーカー
- 送液ポンプ
- 流量流速計
- 1インチカートリッジ用ハウジング
- 1インチカートリッジ
- ホース類

- ❑ システム構成の例として、福島県環境創造センターが実施した機材レイアウトを紹介する。
- ❑ 懸濁物質の除去のために6.3節に記載の多段式フィルターを用い、その下流に陽イオン交換樹脂カートリッジを装着している。



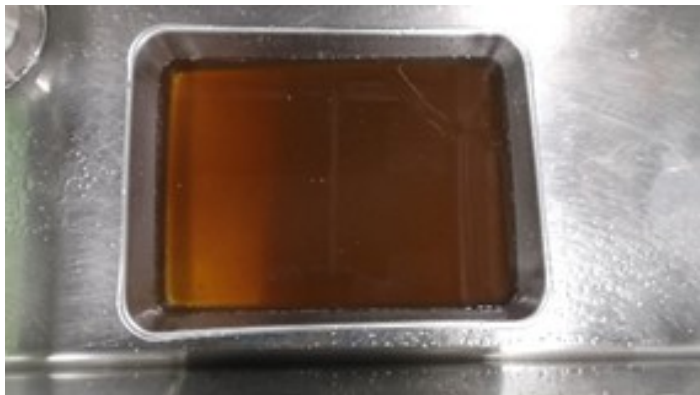
操作手順(概要)

本手順は、「環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法(2015年)」を参考に、福島県環境創造センターで実施している手順を紹介する。

1. 陽イオン交換樹脂700mLを、1インチカートリッジに封入し、ハウジングにセットする。ペリスタポンプ等を用いて、試料を陽イオン交換樹脂に通水する。その際、通水速度の上限は2L/分とする。
2. 通水後の陽イオン交換樹脂の水分を切り、よくかき混ぜた後、700mLマリネリ容器に封入する。
3. ゲルマニウム半導体検出器で放射性セシウム濃度を測定する。

イオン交換樹脂法

操作手順(画像付)

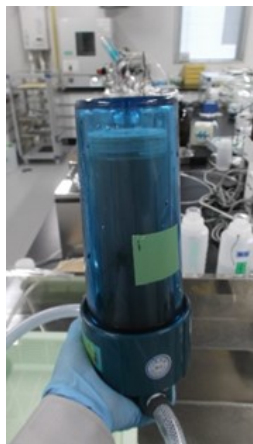


①濃縮に使用する陽イオン交換樹脂をバット等にあけ、純水でよく洗浄する。



ビニールテープで補強

②陽イオン交換樹脂700mLをビーカー等ではかり取り、1インチカートリッジに封入する。



③陽イオン交換樹脂入りの1インチカートリッジをハウジング内にセットする。この後、純水10L程度を通水してコンディショニングを行うとよい。



↑空気抜き栓

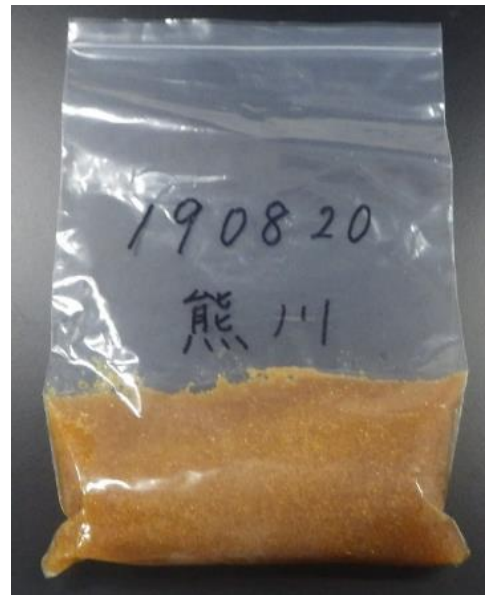
④用いる機材を正しく接続し、通水を開始する。ハウジング上部の空気抜き栓で内部の空気をよく抜いておく。

操作手順(画像付)



⑤通水速度が2.0L/分以下となるよう、ポンプの回転数を調整する。

⑥通水量は、流量流速計の値を用いるか、排水受けタンク内の水の重量を測定して得た値を用いる。



⑦通水後の陽イオン交換樹脂を取り出し、ポリ袋等に入れてよくかき混ぜる。



⑧かき混ぜた後の陽イオン交換樹脂を700mLマリネリ容器に封入し、ゲルマニウム半導体検出器による測定に供す。

$$\text{水中の溶存態Cs濃度(Bq/L) (イオン交換樹脂法)} = \frac{\text{分析結果(Bq/kg)} \times \text{樹脂の重量(kg-wet)}}{\text{通水量(L)}} \times \text{回収率}$$

※通水量500L程度までは、回収率は100%としてよい。

1. 700mLマリネリ容器を用いた測定を通常実施しない機関で本手法を採用する場合、新たに標準線源を用いて検量線を作成する作業が必要となるため、初期費用が高くなる可能性がある。
2. 安定セシウムをICP-MSで測定することで、回収率を確認することもできる。
3. 1インチカートリッジの容積は800mL程度あるため、スポンジ製のスペーサーを入れて隙間ができないようにする。(前処理手順②)
4. 捕集された放射性セシウム(等の陽イオン)が、カートリッジ内の上流側に位置する樹脂に集中的に吸着されているので、通水後試料のかき混ぜは必ず行うこと。(前処理手順⑦)

水中の放射性セシウムのモニタリング手法に関する技術資料検討委員会(2015)環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法
http://unit.aist.go.jp/georesenv/information/20150917/TechRep_Cs_Monitoring_Water.pdf

第7.5節

精度評価試験

- ここまでに示した4種の前処理手法および固層抽出ディスク法の測定精度について述べる。
- 河川水を用いて、低濃度の溶存態放射性セシウムの定量についての精度評価試験を実施した。
- 21機関が参加し、5種類の前処理手法（本書で述べた4手法および固相抽出ディスク法）が採用された。
- 各参加機関は、10Lの同一試料を3検体ずつ測定した。
- 全参加機関の ^{137}Cs の測定結果はZスコア ± 2 以内におさまりすべての濃縮法について良い再現精度が確認された。

試料の準備



① 河川水の採取(2017年10月)



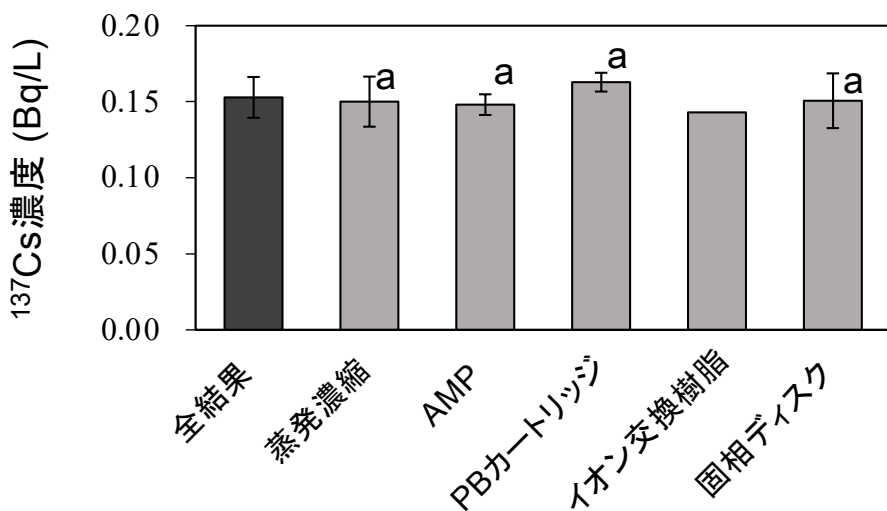
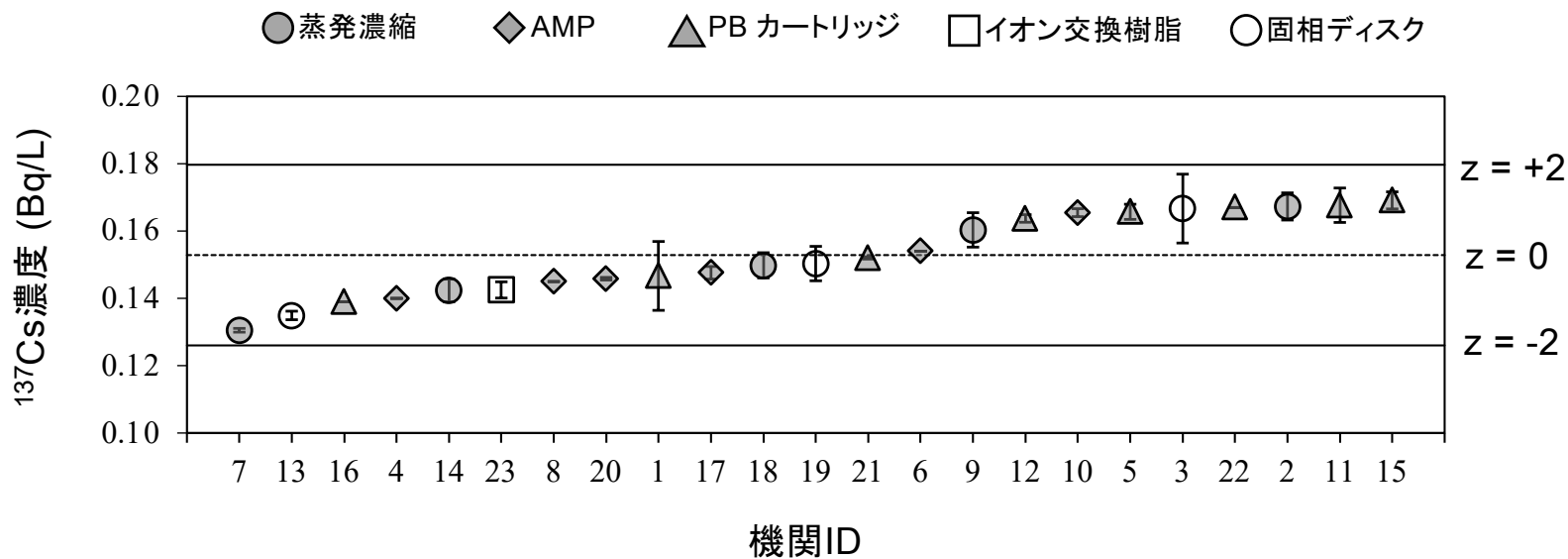
② 孔径0.45 μ mのフィルターでろ過



③ 1検体10Lとして取り分け

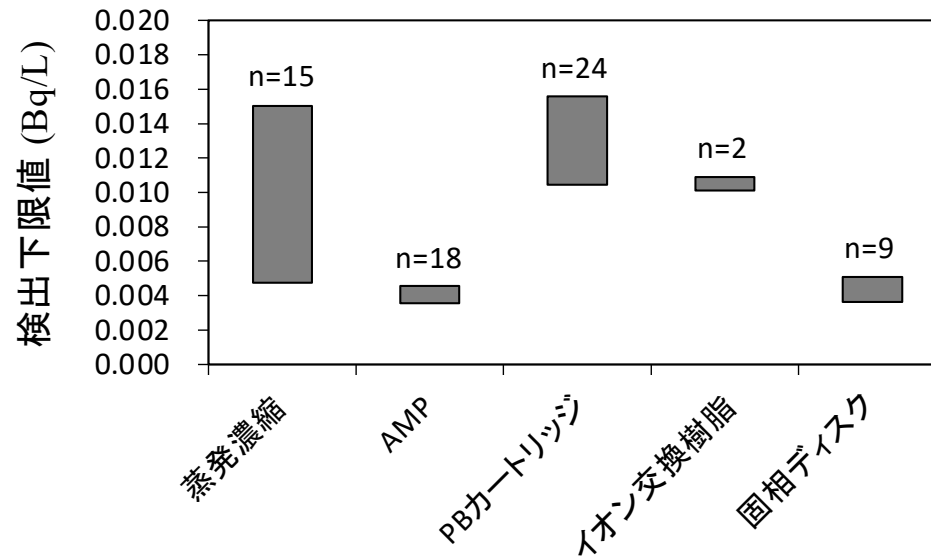
前処理手法	機関数*	検体数
蒸発濃縮法	5	15
AMP法	6	18
PB カートリッジ法	8	24
イオン交換樹脂法	1	2
固相抽出ディスク法 (販売終了)	3	9
合計	23	68

* 2種類の濃縮法を採用し計6検体の測定を行った機関があるため、合計の機関数は、参加機関数と一致しない。



- 全ての測定値がZスコア ±2以内に入っており、良い精度で測定できた。
- 前処理手法による測定結果の違いはなかった(一元配置分散分析、 $p < 0.005$)。

各手法の検出下限値



- ❑ 全検体を同一検出器で43,200秒測定した時の¹³⁷Csの検出下限値 (Bq/L) の範囲。
- ❑ 前処理手法によって検体の形状が異なるため、同じ測定時間でも検出下限値が異なり、結果的に測定精度に違いが生じることがわかる。
- ❑ 前処理手法の選定の際には、コスト、時間と合わせて、測定精度も参考にされたい。

- 本精度評価試験により、ここまでで紹介したどの前処理手法を採用しても、淡水中の低濃度溶存態放射性セシウムについて、精度良く測定できることが示された。
- これは、蒸発濃縮法やAMP法など従来よく採用されてきた前処理手法だけでなく、2011年の福島原子力発電所事故後に新たに開発されたPBカートリッジ法なども同様である。

Geurts R, Spooren J, Quaghebeur M, Broos K, Kenis C, Debaene L (2016) Round robin testing of a percolation column leaching procedure. *Waste Manage.* 55: 31-37.

IAEA. 2013. *IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 29, Emergency Response Proficiency Test for Japanese Laboratories: Determination of Selected Radionuclides in Water, Soil, Vegetation and Aerosol Filters.* 2013.

Kurihara M, 他26名, Repeatability and reproducibility of measurements of low dissolved radiocesium concentrations in freshwater using different pre-concentration methods, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019 <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-019-06696-2>

保高徹生, 他24名, 陸水中における微量溶存態放射性セシウムの濃縮法の比較, *分析化学*, 66(4), 299-307, 2017.