

技術資料

環境水中の放射性セシウムの前処理手法・分析法  
(第2版)

令和3年2月

環境水等の放射性セシウムモニタリングコンソーシアム

技術資料改定WG

# 第1章

## はじめに

- 1.1 目次
- 1.2 まえがき

第1章 はじめに

第2章 水中の放射性セシウムの存在形態と濃度レベル

第3章 採水・保管方法

第4章 目的・濃度レベルに応じた測定方法の考え方

第5章 全量測定

第6章 固液分離法および懸濁態放射性Cs測定法

第7章 溶存態放射性Csの濃縮・測定法

第8章 おわりに

水中の放射性セシウム濃度は、東京電力福島第一原子力発電所の事故（以下、福島原発事故）で放出された放射性セシウムの長期環境動態評価、作物への移行等を評価する上での基盤情報として重要である。

本資料は2015年に公表された「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」を基本として、各手法について、最新情報にアップデートをしたものである。

本技術資料が、水中の放射性セシウムのモニタリングに関わる関係者、さらにはそれらのデータを読み解く市民および自治体関係者の方々によって有用な情報になれば幸いである。

なお、本技術資料は、最新の知見等が追加された場合には、定期的に更新をしていく予定である。

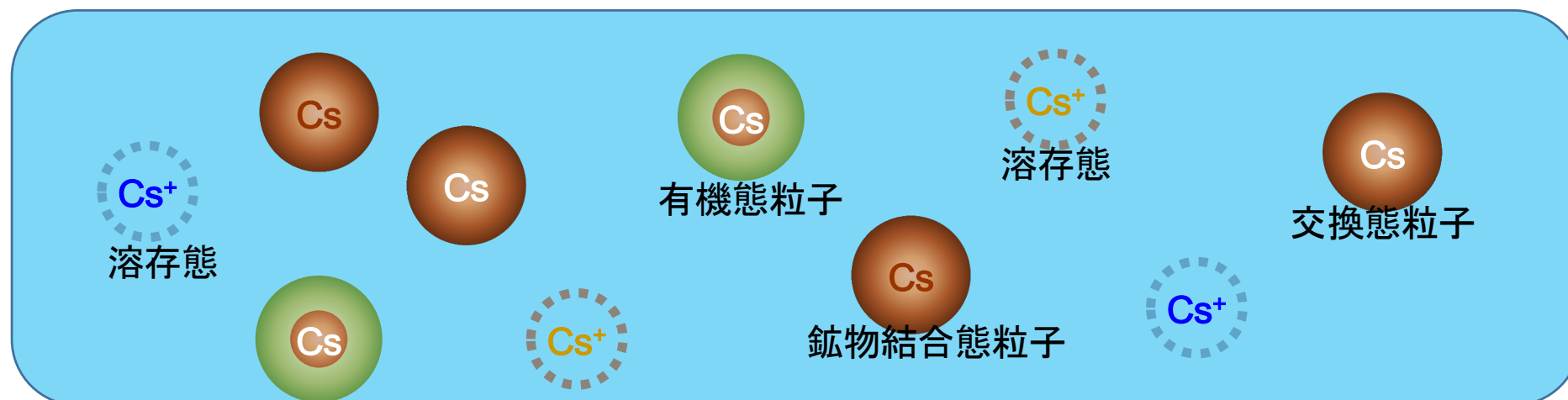
# 第2章

## 水中の放射性セシウムの存在形態と濃度レベル

- 2. 1 概要
- 2. 2 河川
- 2. 3 貯水池
- 2. 4 農業用水
- 2. 5 沿岸

## 水中の存在形態

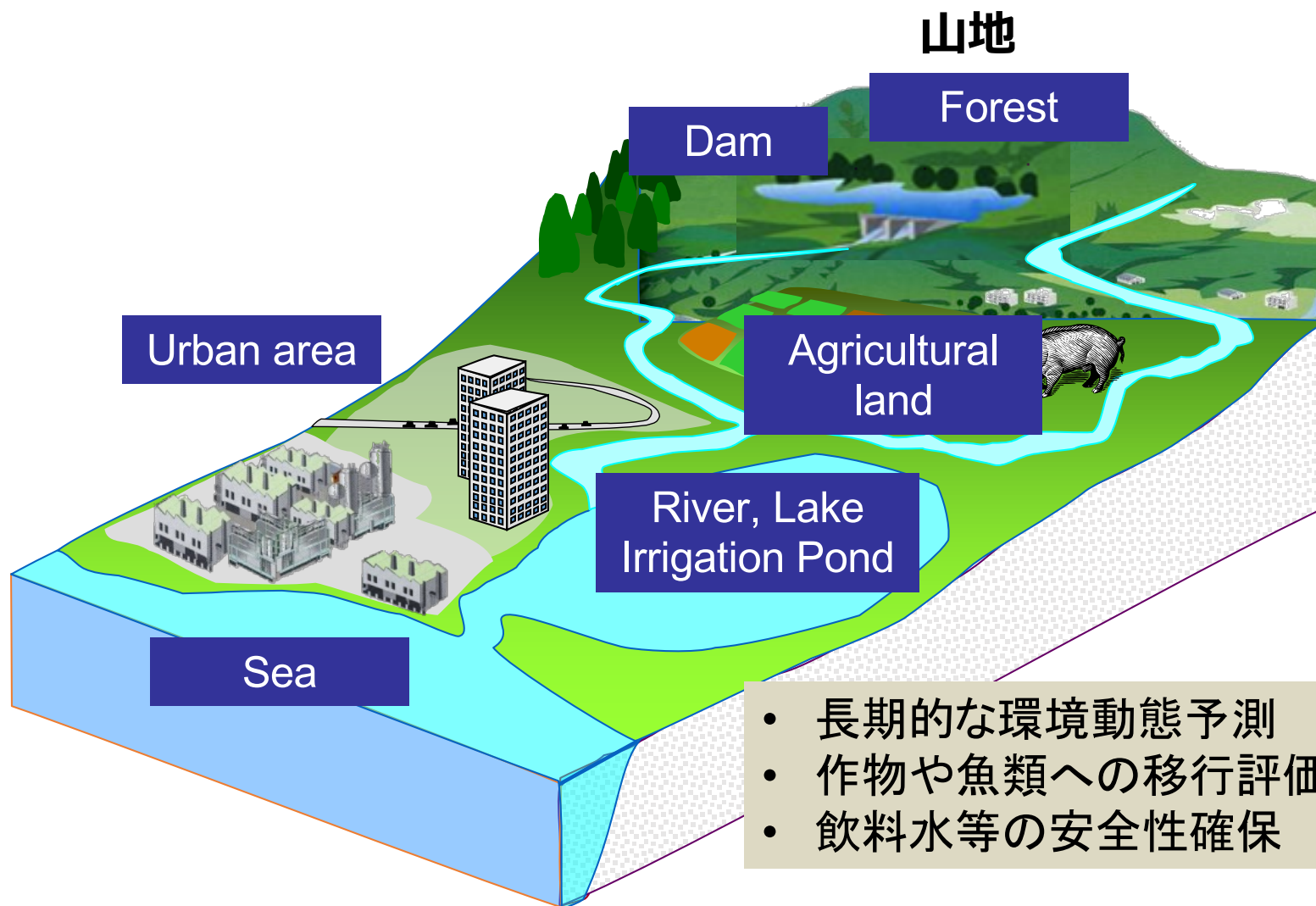
- 環境水中における放射性Csの存在形態は、主に懸濁態と溶存態に分かれる。
- 懸濁態放射性Csは、主に土粒子や有機物などの懸濁物質（SS:suspended solid）に付着（吸着）もしくは固定された形として存在し、溶存態放射性Csは、主にイオン態として存在する。



水中放射性Csの存在画分

## 概要

# 水中の放射性セシウムモニタリングの重要性



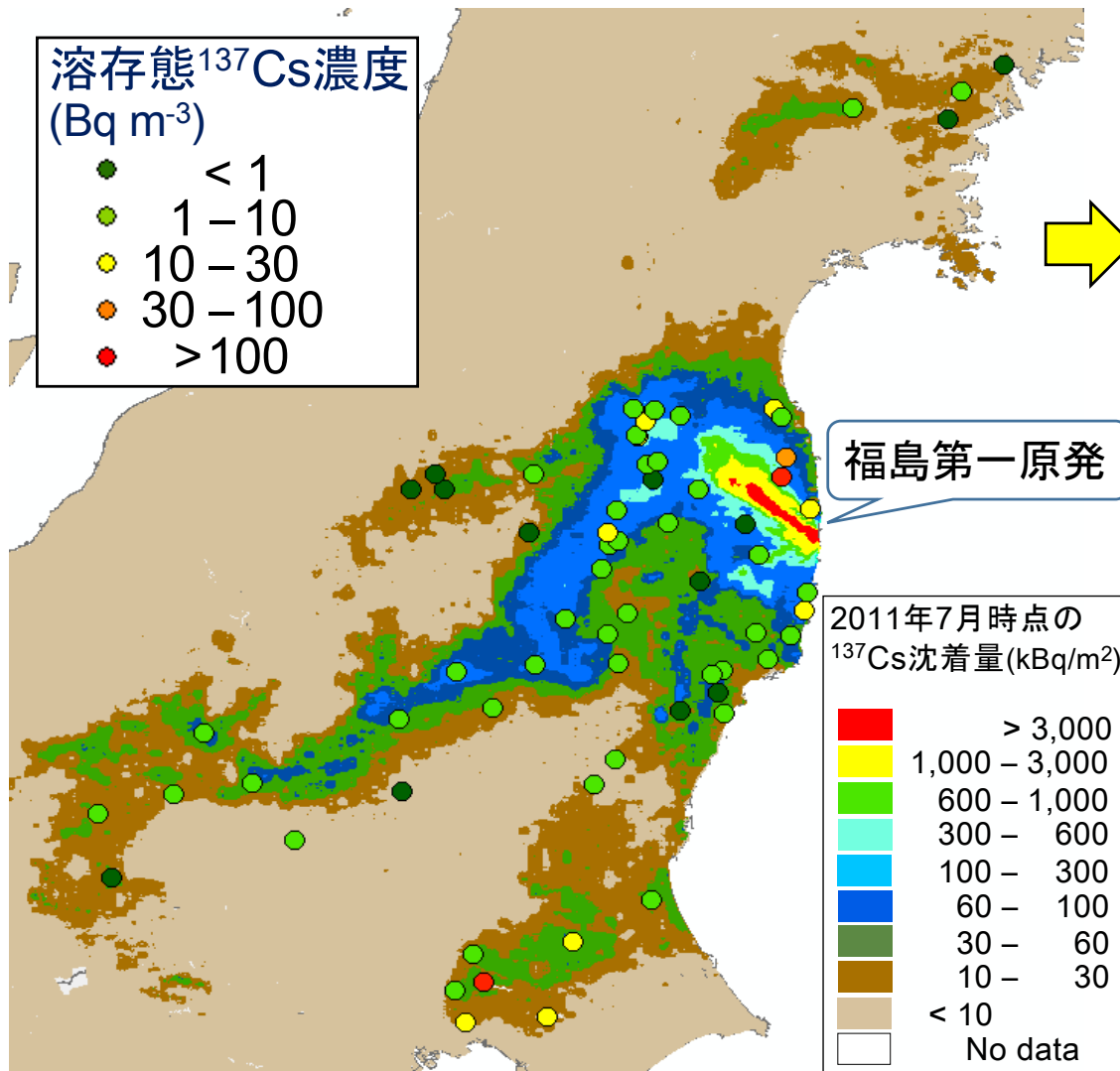
## 第2.2節

河川



# 空間分布

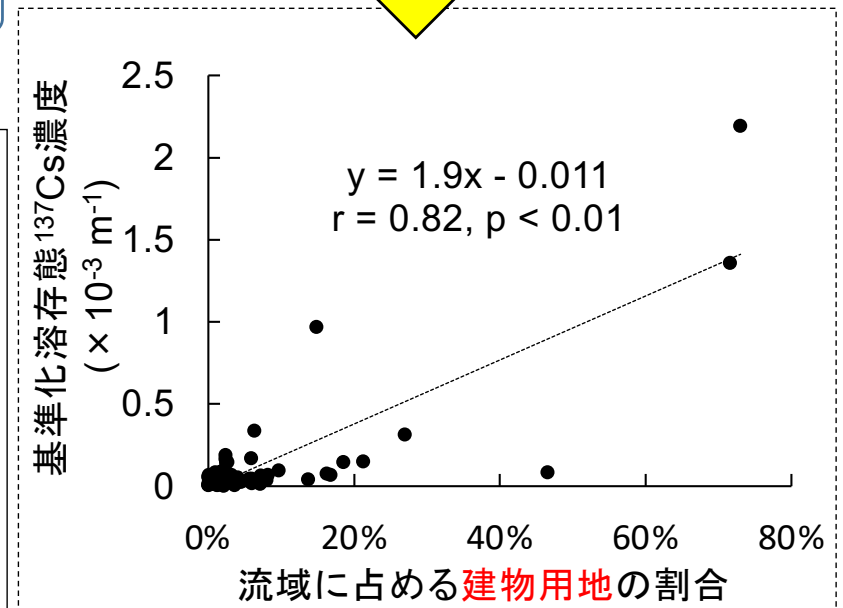
# 河川水中の溶存態<sup>137</sup>Cs濃度の空間分布



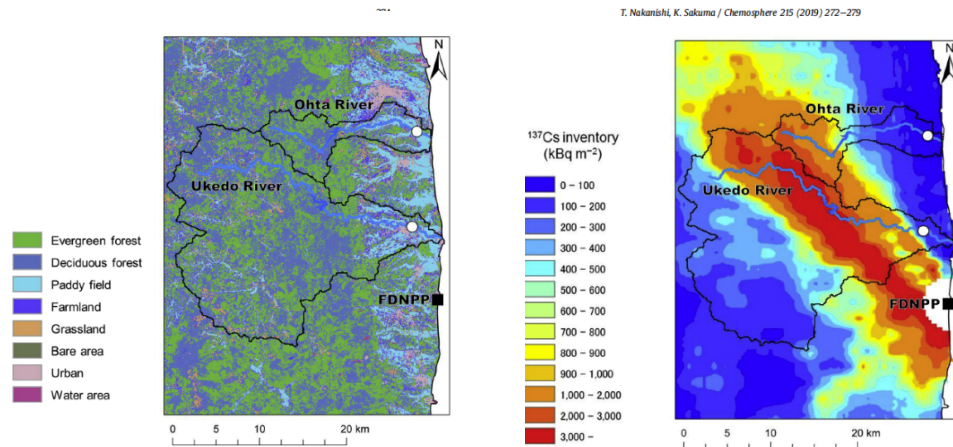
溶存態<sup>137</sup>Cs濃度を<sup>137</sup>Csの汚染度に対して基準化

基準化溶存態<sup>137</sup>Cs濃度 [m<sup>-1</sup>]

$$= \frac{\text{溶存態}^{137}\text{Cs濃度 [Bq/m}^3\text{]}}{\text{流域平均}^{137}\text{Cs沈着量 [Bq/m}^2\text{]}}$$



流域平均<sup>137</sup>Cs沈着量・流域内の建物用地の割合が多いほど  
河川水中の溶存態<sup>137</sup>Cs濃度が高い



○流域に高線量区域を含む太田川、請戸川における、形態別の<sup>137</sup>Cs濃度の測定

○溶存態<sup>137</sup>Cs濃度には、長期的な減少傾向に加え、夏に高く冬に低くなるという季節変動が認められた。

Temporal variation of <sup>137</sup>Cs concentration in river water at highly contaminated forest watershed of <sup>137</sup>Cs .  
Nakanishi et al.,(2019)Chemospher 272-279

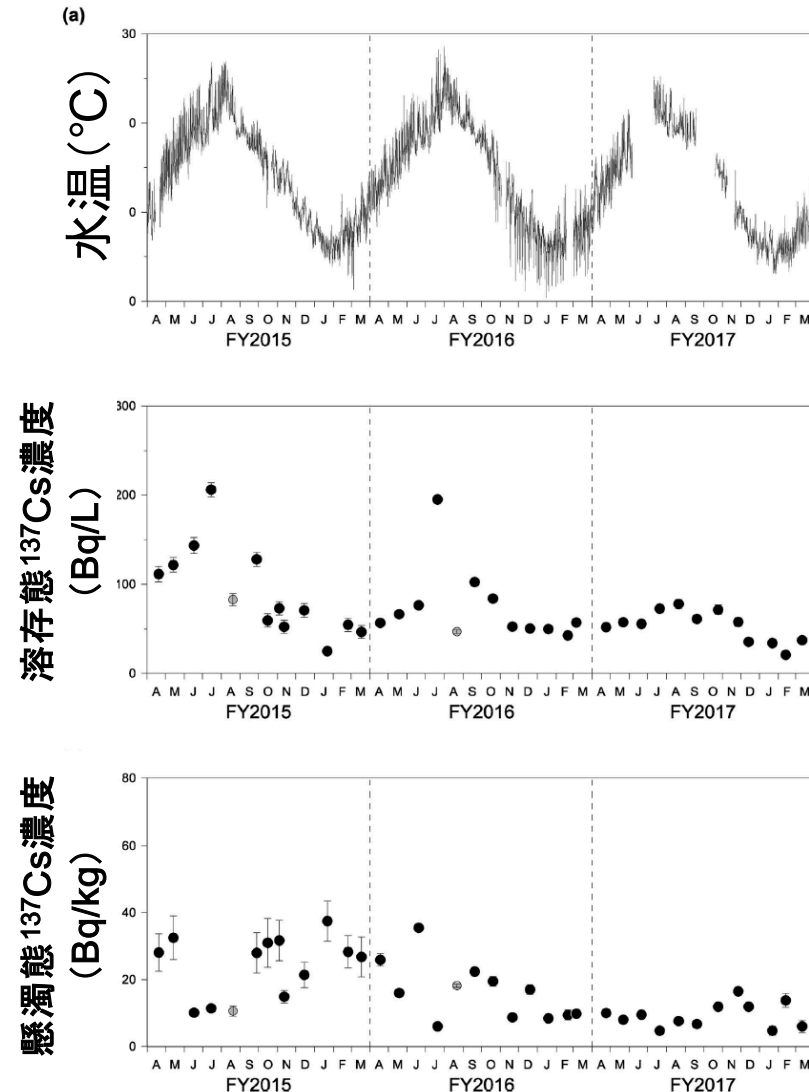
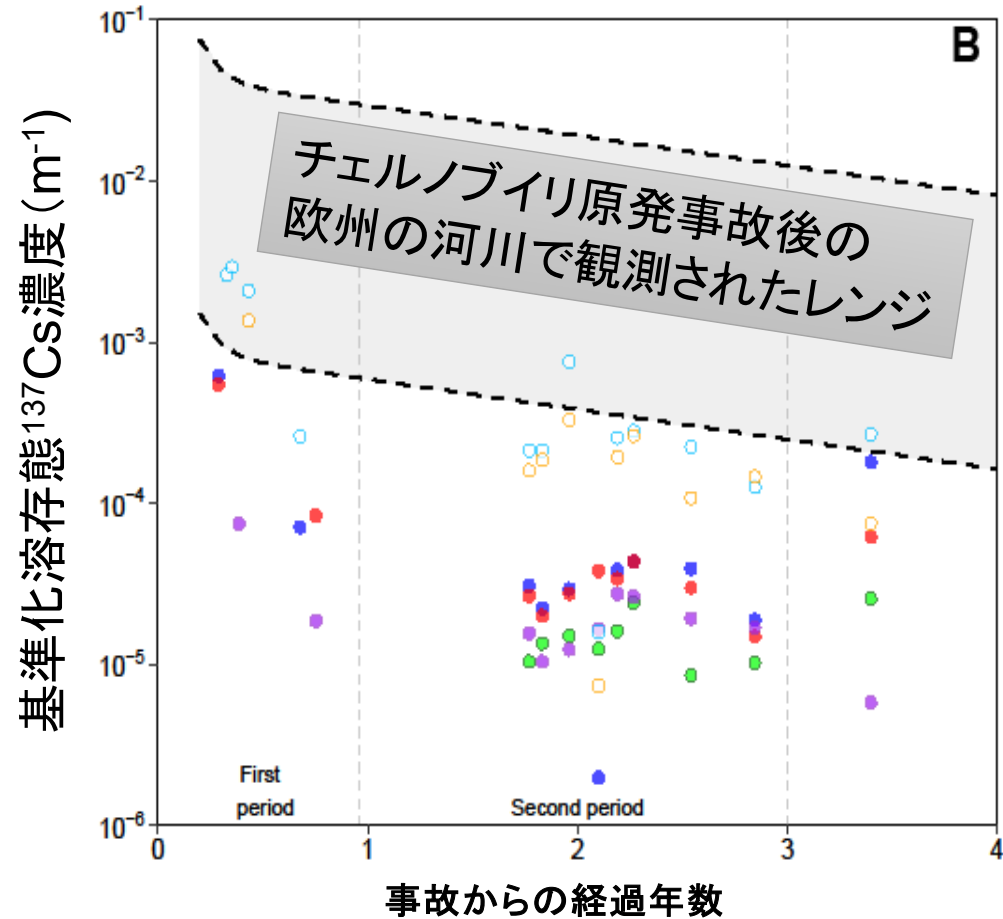
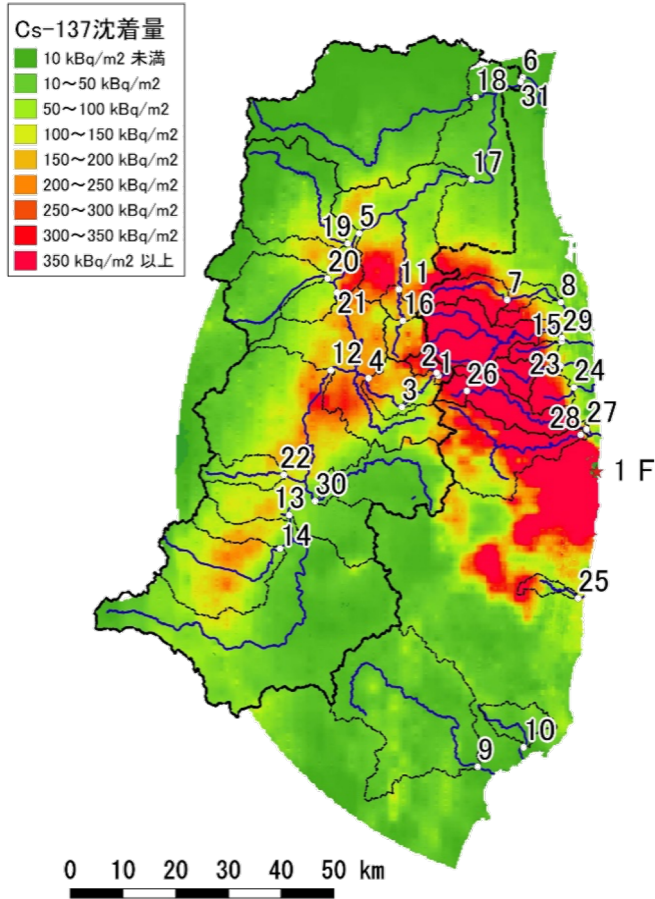


Fig. 3. Temporal variations in (a) water temperature, (b) dissolved <sup>137</sup>Cs concentration and (c) particulate <sup>137</sup>Cs concentration at Ohta River. Gray circles in (b) and (c) represented the samples collected under high flow condition. Note that there are some periods lacking water temperature measurements.

# 経年変動

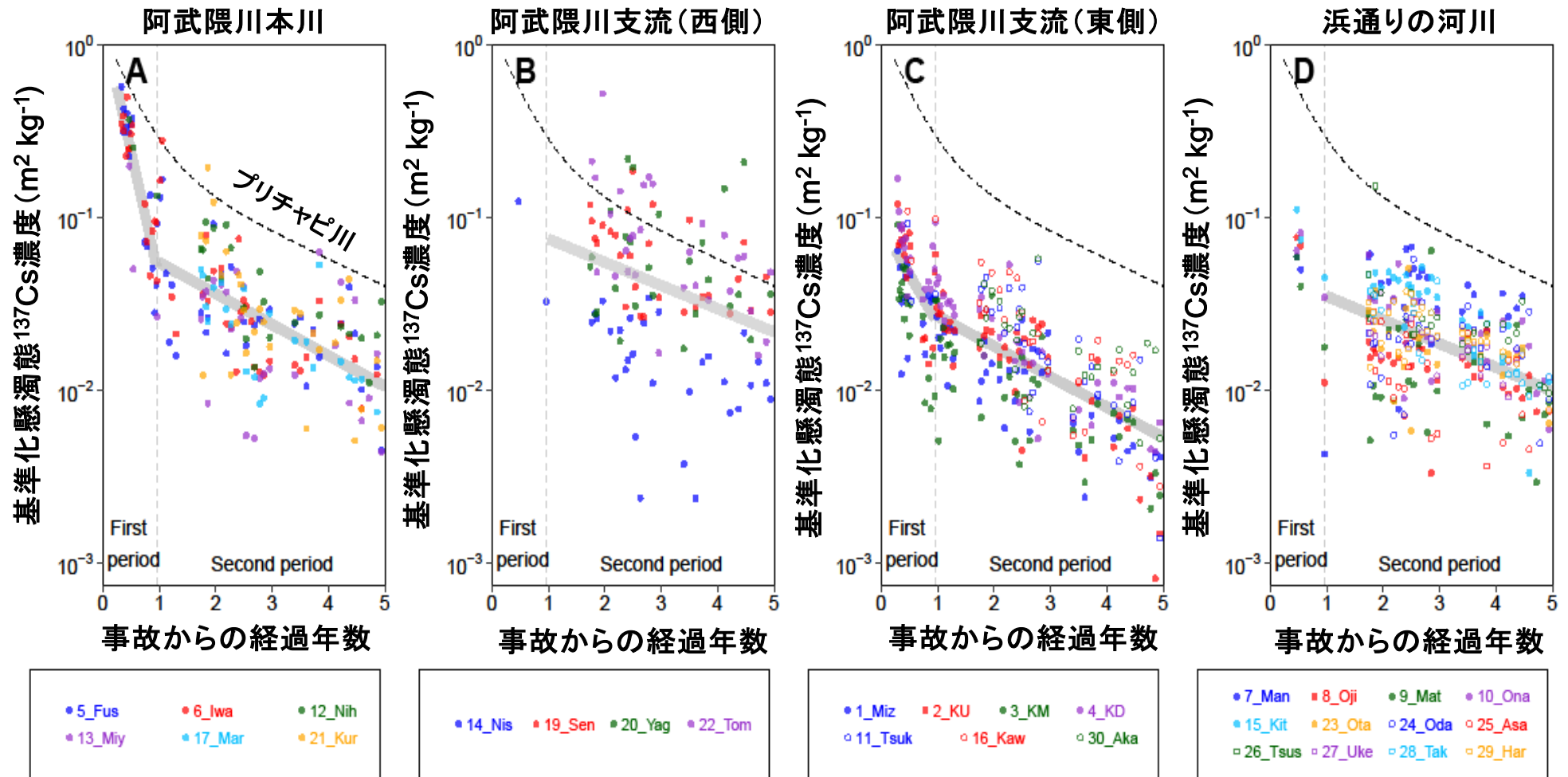
# $^{137}\text{Cs}$ 濃度の経年変化



チェルノブイリ事故後の欧州の河川と比較すると、最も低いレベルかそれより1桁以上低い値で推移している。

Kuchibuto River (Tributary)	● 1 Mizusakai(Miz)	● 2 Kuchibuto_Upper(KU)
Abukuma River (Main river)	● 3 Kuchibuto_Middle(KM)	● 4 Kuchibuto_Down(KD)
Pripyat river (Reference)	○ 5 Fushiguro(Fus)	○ 6 Iwanuma(Iwa)
	△ After Chernobyl accident by UHMI	

# $^{137}\text{Cs}$ 濃度の経年変化



基準化懸濁態 $^{137}\text{Cs}$ 濃度 [ $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ ]

$$= \frac{\text{懸濁態}^{137}\text{Cs濃度} [\text{Bq/kg}]}{\text{流域平均}^{137}\text{Cs沈着量} [\text{Bq/m}^2]}$$

○欧州と同様、2段階の濃度低下

○事故後1年間の濃度低下速度が、欧州に比べ非常に高い

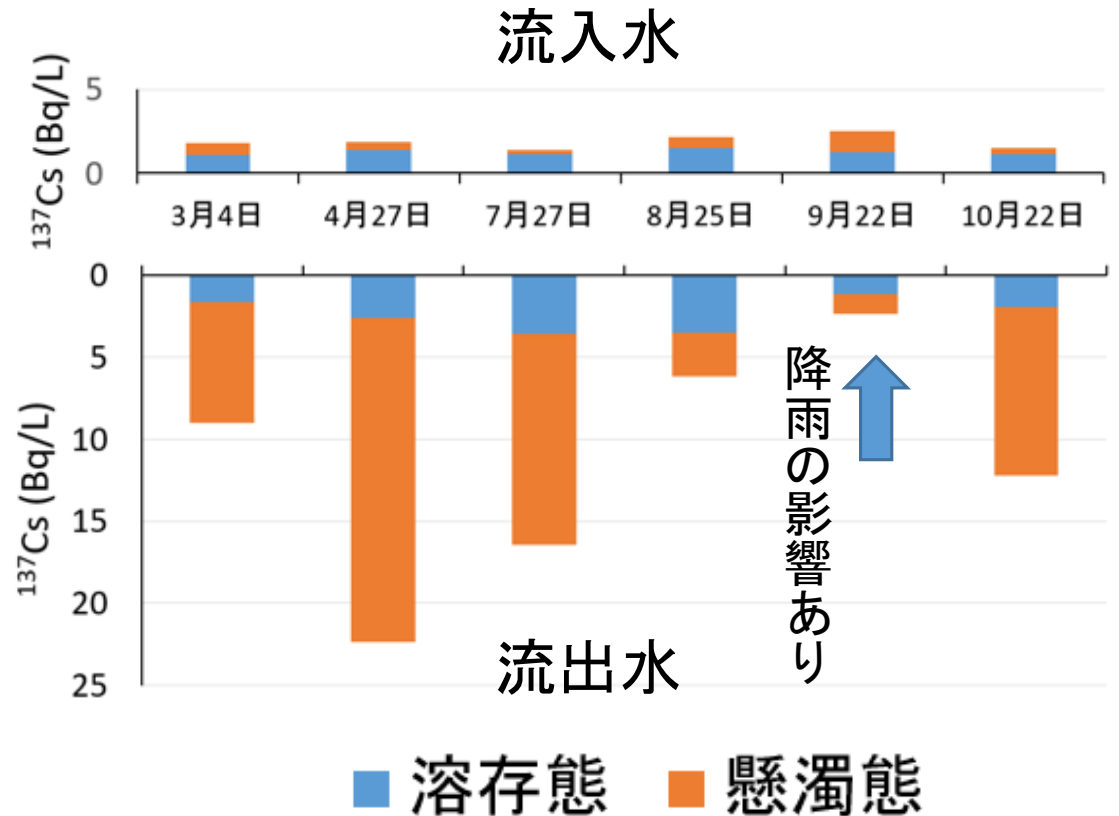
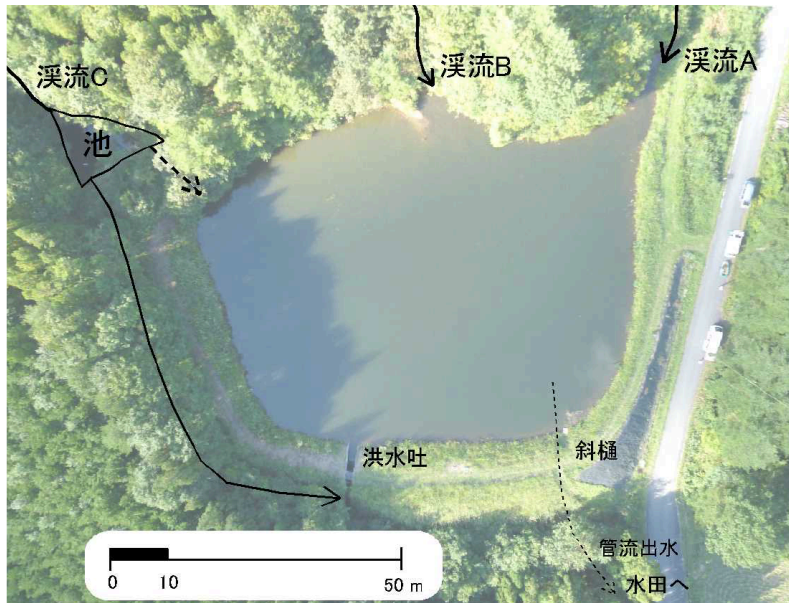
○水田・畑・都市の被覆率が大きいほど低下速度高

## 第2.3節

貯水池

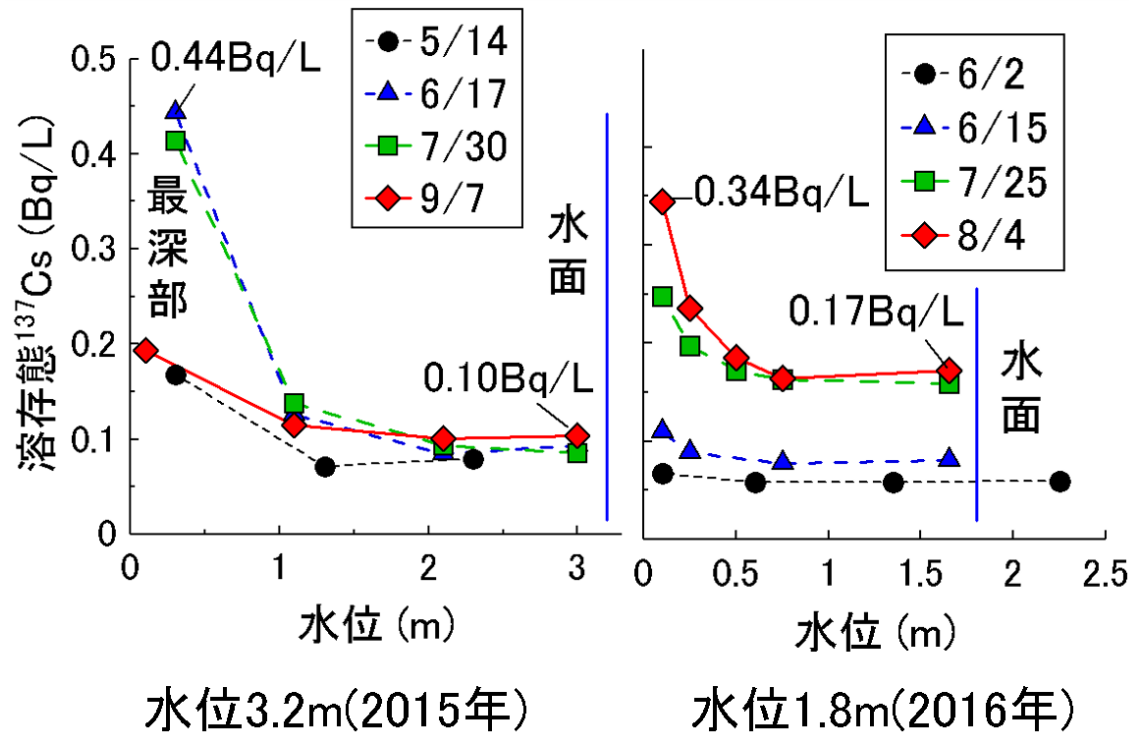
# ため池のCsの流入・流出

帰還困難区域内のため池で、流入・流出水に含まれる $^{137}\text{Cs}$ を比べると、流出水の方が懸濁態ならびに溶存態とも全般に濃度が高かった。底質に蓄積した $^{137}\text{Cs}$ の溶出ならびに流出の影響である。

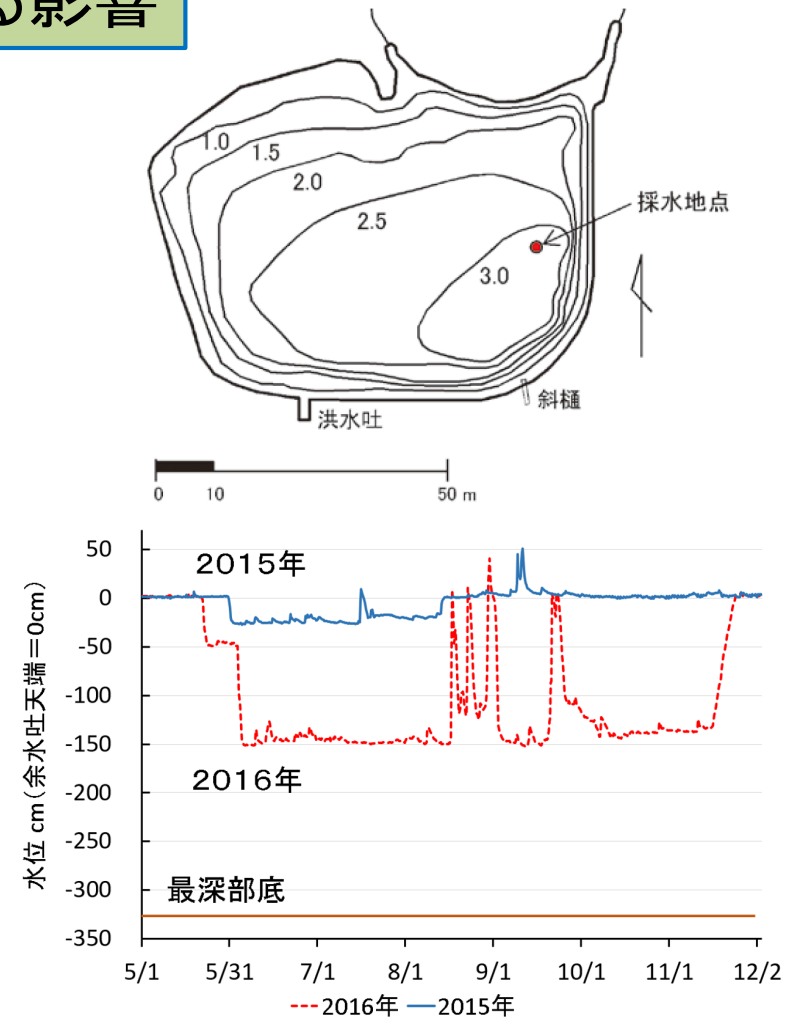


ため池の流入水と流出水中の $^{137}\text{Cs}$ 濃度(2016年)

## 水位管理が溶存態<sup>137</sup>Csの動態に与える影響



溶存態<sup>137</sup>Csの鉛直分布



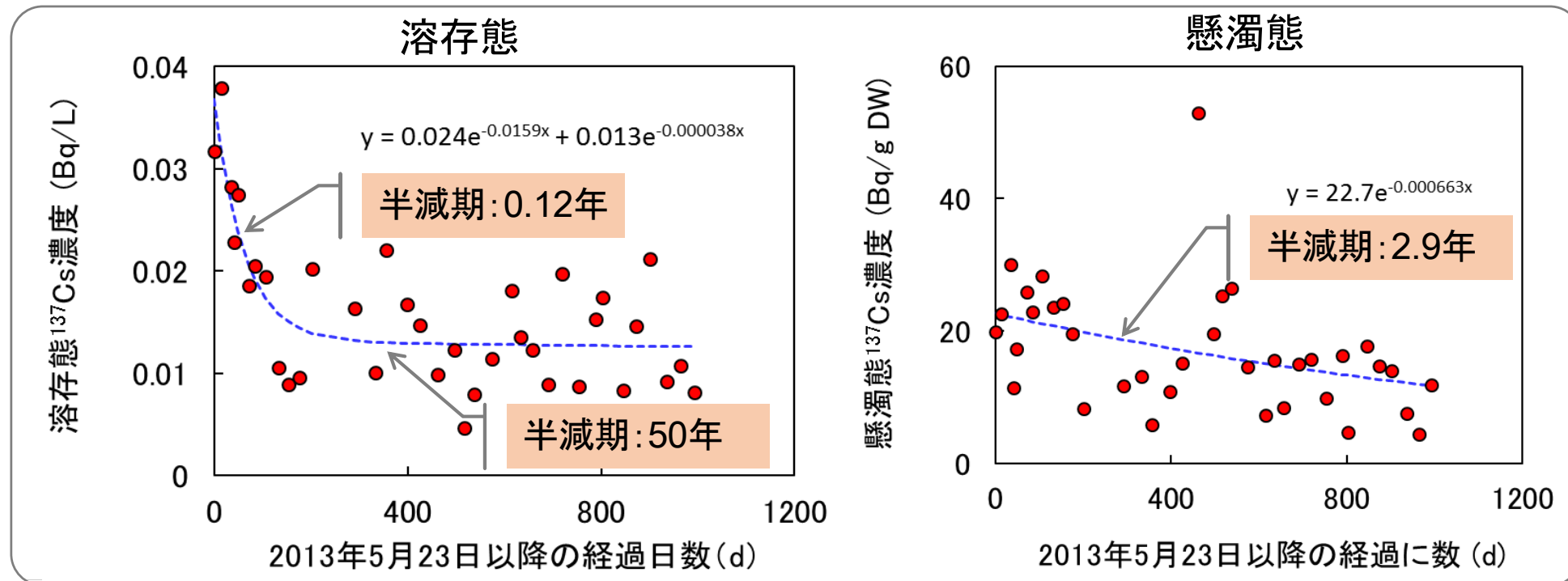
ため池の水位管理状況

## 第2.4節

農業用水



伊達市小国の例



2013年5月から8月における懸濁態中<sup>137</sup>Csの存在形態割合

存在割合 (%)	平均値	最小値		最大値
交換態	1.2	0.90	—	1.5
有機物結合態	2.9	1.8	—	4.5
強固結合態	96	94	—	97

# 経時変化

# 農業用水中の<sup>137</sup>Cs濃度分布

採取地点

市町村区分

南相馬市(16)、飯館村(13)、富岡町(5)、浪江町(5)、双葉町(5)、大熊町(4)、郡山市、相馬市、伊達市、二本松市、川内村、楡葉町の54地点

利用区分

ため池(42)、ダム(2)、河川(10)

原発からの距離

50 km圏内, 51地点 ; 20 km圏内, 27地点

採取時期

2014/4/7~2014/10/16

(空間線量率:2013年11月19日現在)

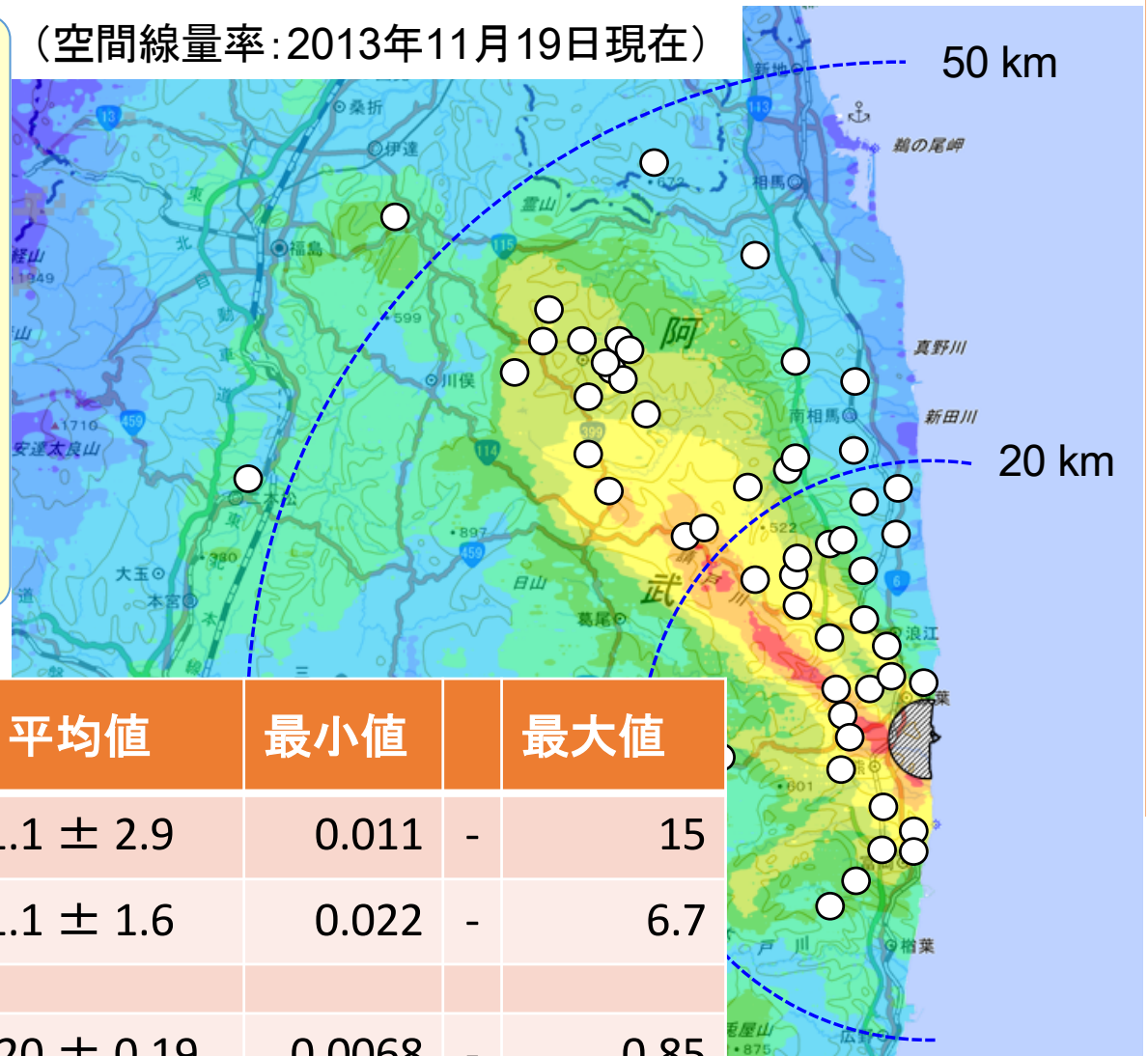


表 農業用水の濃度(単位:Bq/L)

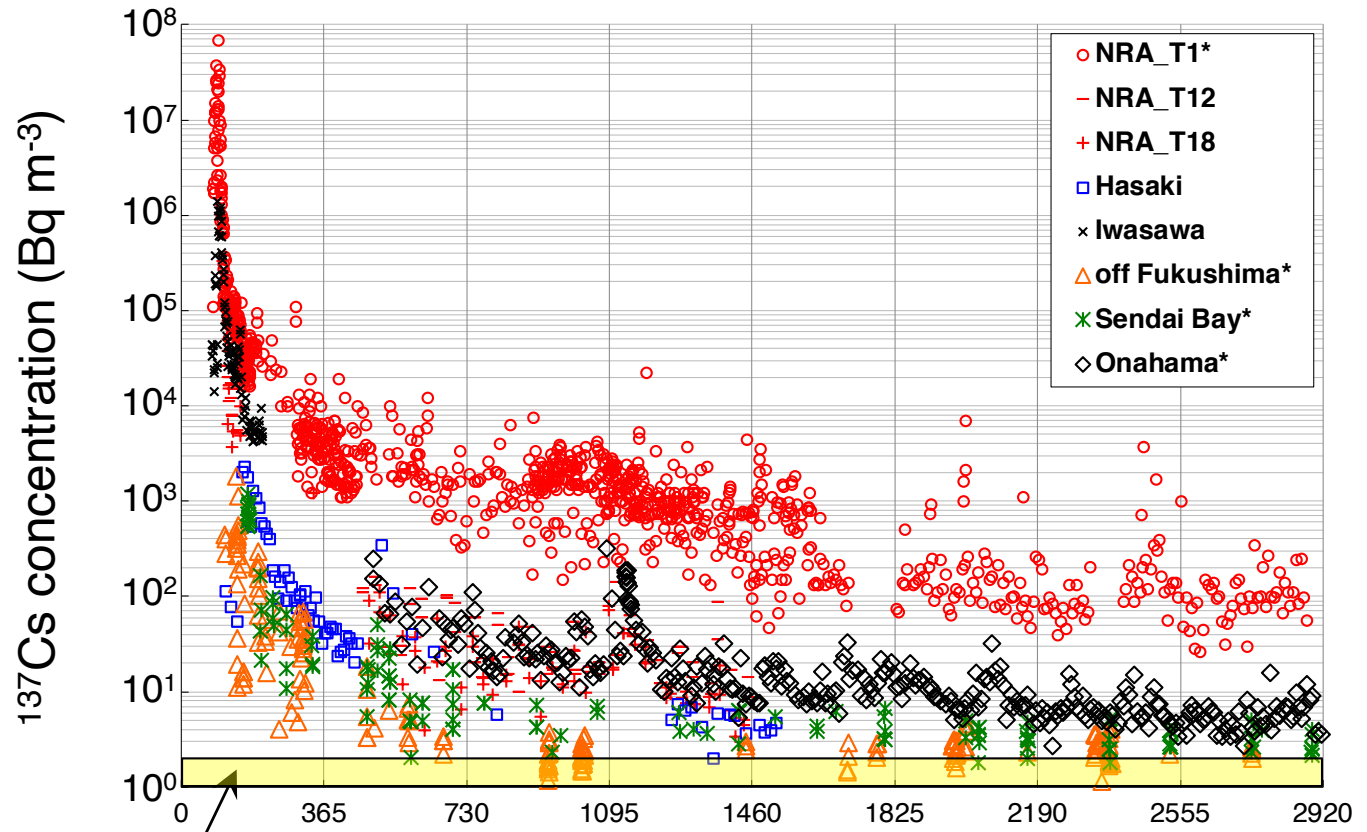
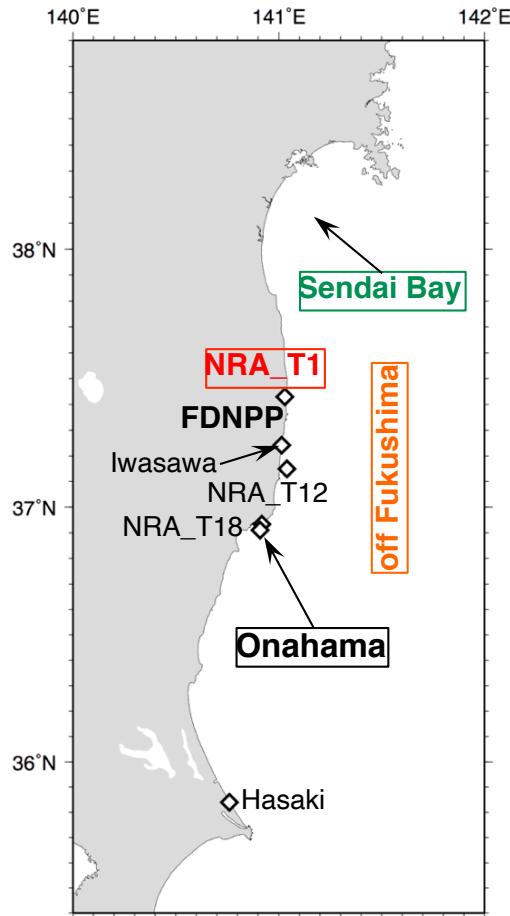
試料採取地点	存在形態	N	平均値	最小値	最大値
20 km圏内	懸濁態	27	1.1 ± 2.9	0.011	15
	溶存態		1.1 ± 1.6	0.022	6.7
20-80 km圏内	懸濁態	27	0.20 ± 0.19	0.0068	0.85
	溶存態		0.22 ± 0.23	0.0075	1.1

懸濁態からのイネへの移行は限定的

# 第2.5節

沿岸

# 溶存態<sup>137</sup>Cs濃度の時空間変動



事故前濃度レベル  
( $< 2.0 \text{ Bq m}^{-3}$ )

2011年1月1日からの経過日数(日)

Kaeriyama (2017)のFig. 2を改変、一部データ追加更新

## 空間分布

福島第一原発近傍 (T1) >> 南部沿岸(小名浜) > 北部沿岸(仙台湾) > 沖合

# 第3章

採水・保管方法

# 採水

- ❑ 環境水試料の代表的な採取部位は、河川では流心部(河川断面で最大流速の部分)の表面水、湖沼では湖心部の表面水である<sup>1)</sup>。
- ❑ 採取部位の水を用いて予め容器壁面を2～3回程度洗浄し(共洗い)、次に保存容器になるべく満水になるまで試料水を入れて密栓する。
- ❑ 採水量は、環境水の放射性セシウム濃度、濃縮手法や測定機器の検出下限値に応じて観測者が決定する必要があり、放射性セシウム濃度が0.001～0.1 Bq/Lである場合は通常数十～百数十リットルが必要である。
- ❑ 一連の基本的な操作は環境省ホームページ<sup>2)</sup>自動採水器等の間欠採取装置の操作手順はJIS K 0094<sup>3)</sup>等を参考にされたい。

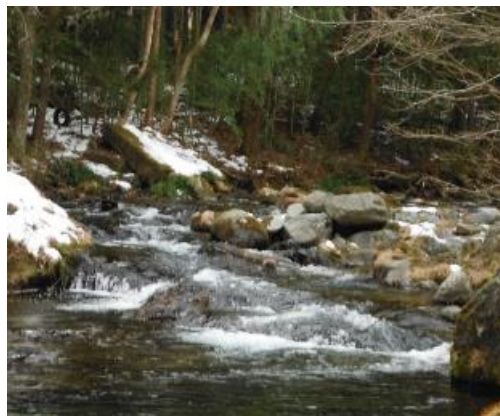


橋の上からの採水

- ❑ 水試料はポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などの汎用プラスチック製容器に保管するのが望ましい<sup>1)</sup>。ガラス容器は壁面へのセシウムイオン吸着の影響がありえるため<sup>2)</sup>注意が必要である。
- ❑ 環境水中の懸濁態/溶存態の放射性セシウム濃度を測定するためには、採水後速やかにろ過処理を行うことが望ましい。
- ❑ 試料水を実験室に持ち帰ってからろ過処理を行う場合は、懸濁物質の微生物分解によるセシウム溶出を防ぐため、できるだけ冷暗所で保管する。
- ❑ ただし、冷蔵時に現地と水温が異なることにより固液間のセシウム濃度分配が変化するため、ろ過処理は試料を採水時の水温に戻してから行うことが望ましい<sup>3)</sup>。

# 出水時の処理

- ❑ 出水時の河川水は平水時に比べて懸濁物質濃度が高いため、ろ過処理中にフィルターが目詰まりが起こりやすい。したがって溶存態放射性セシウム濃度測定のため数十Lの試料水を処理するには、予め遠心分離等で粗大粒子を沈殿させてからろ過を行うか、フィルターを数個用意し、ろ過処理中に適宜取り替えるなどの対応が必要である。
- ❑ なお出水時の河川水中溶存態放射性セシウム濃度は、森林河川では平水時に比べて上昇する<sup>1)</sup>ことがあるが、大規模な出水時の森林河川や都市河川では平水時より低下する<sup>2)</sup>可能性がある。



平水時



出水時



# 第4章

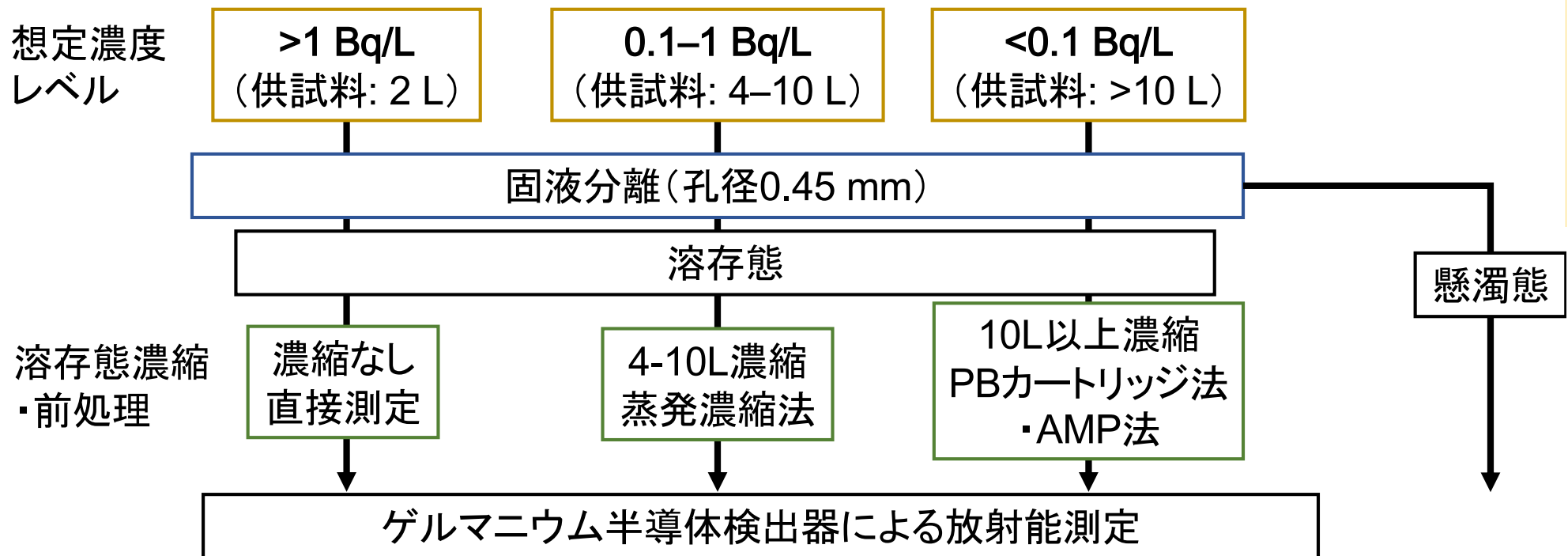
目的・濃度レベルに応じた測定方法の考え方

## 水環境における放射性Csモニタリングについて

目的	具体例	求められる 定量下限値
安全な飲料水の提供	飲料水としての摂取を想定。 基準の10 Bq/Lの超過の有無 を確認すること。	1 Bq/L
食の安全や水環境の保 全のための生物移行・ 濃縮を考慮	灌漑用水経由の米への移行、 河川水経由の川魚への移行 等の経路を想定。 米や川魚が基準(100 Bq/kg) を超える可能性を考慮。	0.01～0.1 Bq/L
水環境におけるCsの動 態研究	環境中の動態を評価するため、 懸濁態・溶存態に分離し、定 量する。できるだけ濃度を検 出したい。	定量下限値は、濃度が 高い場合は高く、濃度 が低い場合は低くする。 濃度が低いときには、 0.0001～0.001 Bq/Lレベ ルの測定を求められる こともある。

幅広い放射性Cs濃度レベルの試料群を取り扱う場合は、以下の観点から、濃度レベルに応じて測定方法を選別

- ❑ 前処理と測定にかかる時間とコスト
- ❑ 相互汚染の防止
- ❑ 測定試料の再利用



# 放射性Csの測定時間の例

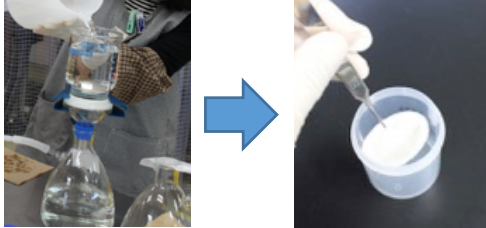
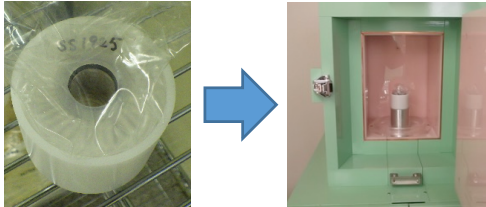
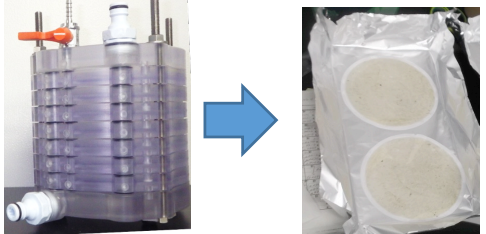
## 水中の溶存態放射性Cs濃度

$$= \frac{\text{分析結果 (Bq/kg)} \times \text{分析時の重量 (kg)}}{\text{濃縮前の水量 (kg)}}$$

表 20Lの環境水を2Lに濃縮したサンプルの測定時間と検出限界の例


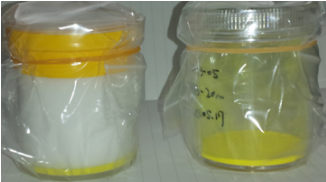

測定時間(秒)	検出限界(Bq/kg)	測定時間(秒)	検出限界(Bq/kg)
1,000	0.85	86,400	0.059
3,600	0.40	150,000	0.042
5,000	0.32	300,000	0.028
10,000	0.21	500,000	0.021
43,200	0.09	1,000,000	0.014

ゲルマニウム半導体検出器(Canberra製、GC2520-7500SL、CGGC4020-7500SL)

前処理手法	使用するフィルター孔径	特徴
<p>吸引・加圧ろ過法</p> 	<p>1<math>\mu</math>m, 0.45<math>\mu</math>m</p>	<p>吸引もしくは加圧によりフィルターに通水し、ろ過する方法、汎用的機材で適用可能であり、懸濁物はフィルター上に回収し、U8容器等に入れて測定する。</p>
<p>カートリッジフィルタ法</p> 	<p>1<math>\mu</math>m</p>	<p>カートリッジフィルターに通水して、ろ過する方法、懸濁物はカートリッジフィルターに回収し、カートリッジフィルターを直接測定する。</p>
<p>積層型フィルター法</p> 	<p>0.45<math>\mu</math>m</p>	<p>フィルターに通水してろ過する方法、懸濁物は多段式の装置に設置した複数のフィルター上に回収し、U8容器等に入れて測定する。</p>

# 測定方法の 考え方

## 溶存態放射性Csの濃縮・前処理手法の特徴

前処理手法	最適試料量	前処理時間	定量下限	操作性
直接測定	2L	なし	0.1-1 Bq/L	—
蒸発濃縮法 	4-20 L (20L以上も 可能)	6時間(4L) ~3日間(20L)	0.005- 0.05 Bq/L	簡単
AMP法 	10-20L	3日	0.005- 0.01 Bq/L	複雑
PBフィルター法 	20-100L	8分(20L) ~40分(100L)	0.0005- 0.005 Bq	簡単

## 手法の比較

# 固液分離方法と前処理手法の組合せ

手法名 (実施場所)		固液分離方法		
		吸引・加圧ろ過法 (ラボ・現地) <sup>注1</sup> 注2	カートリッジ フィルター法 (ラボ・現地)	積層型フィルター 法 (ラボ・現地) <sup>注2</sup>
溶存 態放 射性 Csの 濃前 処理 手法	蒸発濃縮法 (ラボ)	○実績あり	○実績あり	○実績あり
	AMP <sup>注3</sup> 法 (ラボ)	○(ろ過と濃縮は別 工程)	実績なし	実績なし
	PB <sup>注4</sup> カートリッ ジ法 (ラボ・現地)	○実績あり	◎実績あり 一体化	○実績あり
	イオン交換樹 脂法 (ラボ・現地)	○実績あり	○実績あり	◎実績あり 一体化

注1 実験室の設備を備えれば、現地でろ過することが可能である。

注2 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、2015年9月発行」では、吸引・加圧ろ過法は、「4.2 ろ過法」、積層型フィルター法は、「4.5 多段式フィルター法」で説明されている。

注3 Ammonium phosphomolybdate: リンモリブデン酸アンモニウム

注4 Prussian blue: プルシアンブルー

# 第5章

## 全量測定



- ❑ 水道水、牛乳など、飲料水の安全性を確認する際に適した手法である。
- ❑ 正確な値ではなく、食品中の放射性セシウムの基準値や管理目標値の判別に適している。
- ❑ 固液分離が困難な緊急時など、濃度レベルを確認する目的に環境水、降水物（雨水・ちり）をモニタリングする手法である。
- ❑ 水中の懸濁物質の種類、懸濁物質濃度によって、過大評価、過小評価される可能性がある。
- ❑ 懸濁物質が含まれる試料については、均一性を高めるゲル化が必要である。

- ここでは濃縮せずに、測定する資機材を説明する。
- 濃縮が必要な場合は、6章の蒸発濃縮法を参考にされたい。



- ・マリネリ容器、内袋、外袋、蒸留水
- ・ポリ容器、はかり、ガラス棒、手袋等

- ここでは濃縮せずに、直接測定する方法を説明する。
1. 内袋を測定容器(2Lマリネリ等)に入れて、試料を移す。
  2. 試料が入っていた容器に蒸留水を入れて良くすすぎ、測定容器に移す。
  3. 必要に応じて、超音波洗浄機にかけるまたは、容器を切り開き、内壁の付着物をヘラでよくこすり取る。
  4. 測定容器に移した後、量が少ない場合は蒸留水等を加える。
  5. 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。

# 操作手順(詳細)



① マリネリ容器の準備



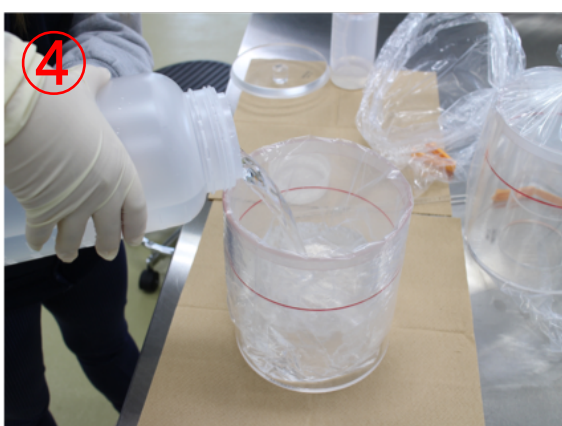
③ 内袋をマリネリに入れる



⑤ マリネリと内袋の隙間の様子



② 内袋を裏返す



④ 試料を内袋の中に移す



⑥ ガラス棒を用いて隙間の空気を減らす

# 操作手順(詳細)



⑧ 蒸留水で2L線まで調整する



⑦ 徐々に隙間を減らす



⑨ 蓋を閉め試料とする

- 固液分離が必要としない、飲料水のような試料の測定に適している。
- 試料の濁度が高い場合は、マリネリ容器の中での懸濁物質の沈降が生じるなど、試料によっては過大または過小評価になる可能性がある。
- 懸濁物質が多い場合は、寒天、ゲル化法(北島ら, 2013、松波ら2015)等により、析出物を固定した後に測定する方法もある。
- 正確な値が必要な環境モニタリングの場合は、固液を分離した測定が望ましい。

# 第6章

## 固液分離法および懸濁態放射性Cs測定法

- 6. 1 吸引・加圧ろ過法
- 6. 2 カートリッジフィルター法
- 6. 3 積層型フィルター法

# 第6.1節

## 吸引・加圧ろ過法

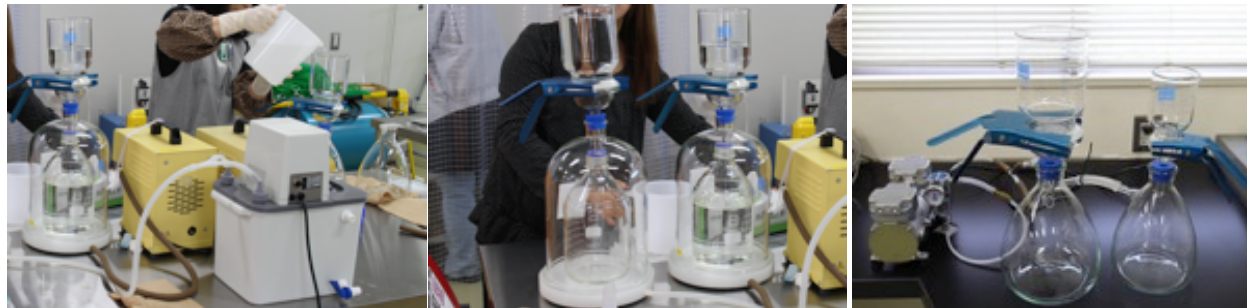
技術資料「環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法」では、「4.2ろ過法」に説明されている。



- 吸引・加圧ろ過法は、水中の懸濁態放射性Csの回収・モニタリング手法である。
- 試料をろ過することでフィルター上に水中の懸濁物質を回収し、フィルターの放射性Cs濃度を測定できる。
- 吸引式または加圧式ろ過器を用いれば、ろ過時間を短縮することができる。
- ろ過装置によっては、調査地点でのろ過作業も可能であり、ろ過時のフィルター類はメンブレンフィルター、ガラスフィルター、カートリッジフィルターなど様々である。



- 共通資機材：フィルター、手袋、ろ紙用ピンセット、純水など



- 吸引式：吸引式ろ過器、ろ過鐘、ろ過瓶、吸引ポンプ、真空ポンプ等



- 加圧式：加圧式ろ過器，コンプレッサー、回転子等

# 操作手順（吸引式の概要）

1. 吸引式ろ過器のロート部分をろ過瓶（またはろ過鐘）に接続する。
2. 懸濁態回収用のフィルターをろ過器に装着しホルダーで固定する。吸引式ろ過器の種類によってガラス繊維濾紙とメンブレンフィルターを重ねてろ過することも可能である。
3. ろ過瓶と吸引ポンプ（または真空ポンプ）をチューブで接続する。
4. フィルターが損傷しないように注意しながら、試料をろ過器の上段に入れる。
5. フィルターの通りが悪くなったら、吸引ポンプを用いてろ過瓶の中を減圧させる。
6. フィルターを通過する流量を均等にすることは難しいので毎回圧力を固定してろ過する。
7. ろ過瓶の中に試料が多くなれば、吸引ポンプの電源を切り瓶の中の圧力を大気圧に戻し、ろ液を取り出す。
8. ろ過器上段の受け皿の試料量が半分以下になったら、試料を追加する。
9. ろ過が完了したらピンセットでフィルターを取り出す。

# 操作手順（加圧式の概要）

1. 懸濁態回収用のフィルターをインラインホルダーに装着し3つの蓋を閉め、インラインホルダーの空気抜き口と空気抜き用チューブで接続する。
2. 回転子をタンクに入れスターラーの上に乗せ、コンプレッサーをタンクに接続する。
3. 気体の出口を超えないように注意しながら試料をタンク入れて蓋を閉める。
4. スターラーの電源を入れて回転子を回しタンク内の試料を攪拌させる。
5. タンクの圧力計レギュレーターを回しタンク内の圧力を少し高くしてからタンクのバルブを少し開けて試料をインラインホルダー側に送る。
6. 空気抜き用チューブに試料または蒸留水を少量入れてからインラインホルダーの空気抜き用のバルブを少し開けてチューブ内の空気を抜く。
7. タンクのバルブを全開にして、圧力計レギュレーターを回し設定圧力に調整する。試料をろ過する際に流量を一定にすることは難しいので毎回同じ圧力に設定する。
8. 1次側チューブに試料がないことを確認できれば加圧タンク内には試料がないので、加圧タンクの圧力を下げ、すべてのバルブを閉める。
9. 試料をさらにろ過する場合はタンクに試料を追加し、手順通りにろ過する。
10. ろ過が完了したらピンセットでフィルターを取り出す。

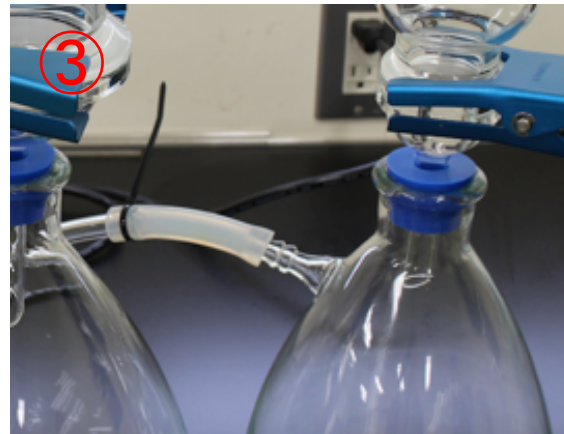
# 操作手順（吸引式の画像付）



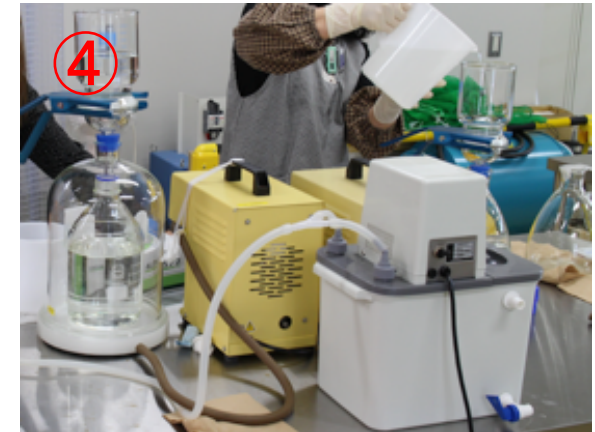
① ロートをろ過瓶に装着する



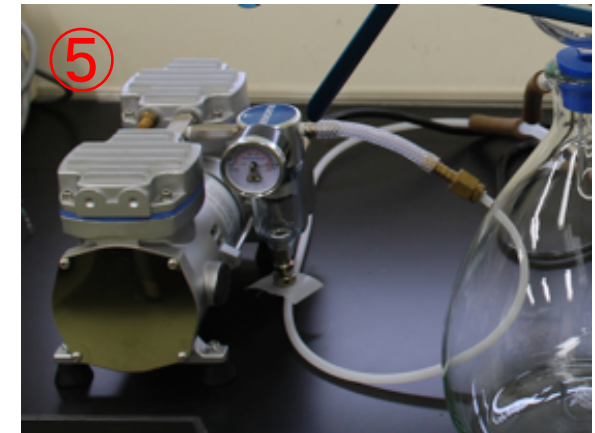
② フィルターを装着し固定する



③ ろ過瓶と吸引ポンプをチューブで接続する



④ 試料をろ過器の上段に入れる



⑤ ろ過瓶の中を減圧させる

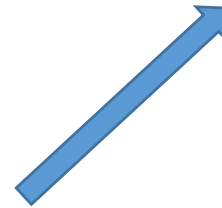
# 操作手順（吸引式の画像付）



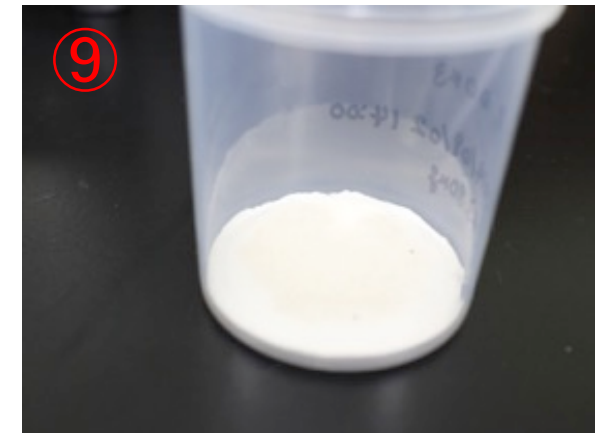
⑥ 試料を追加する



⑦ ろ過瓶のろ液を取り出す



⑧ ピンセットでフィルターを取り出す

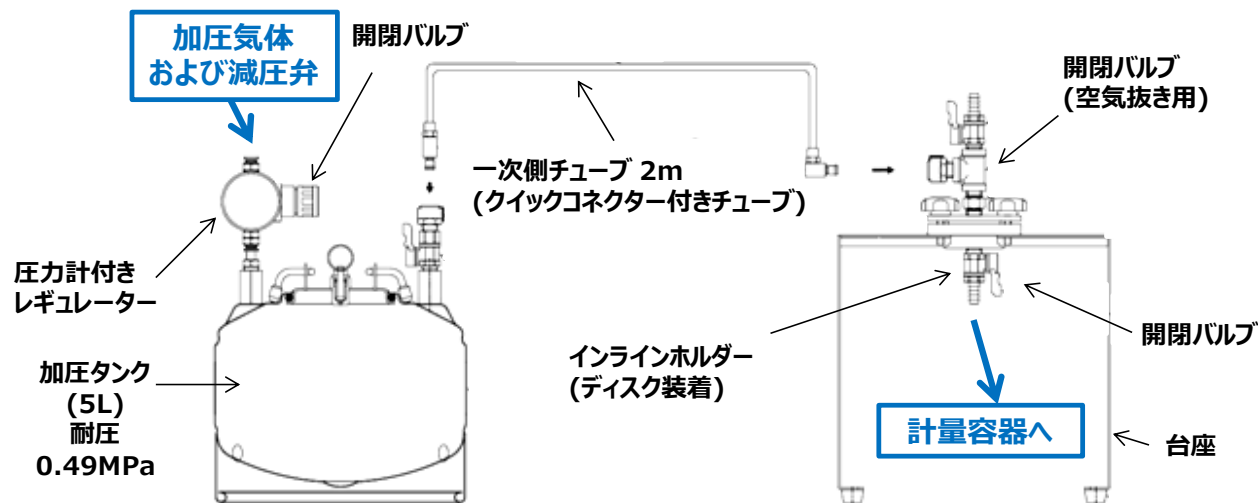


⑨ U8容器に入れて測定試料とする

# 操作手順(加圧式の画像付)



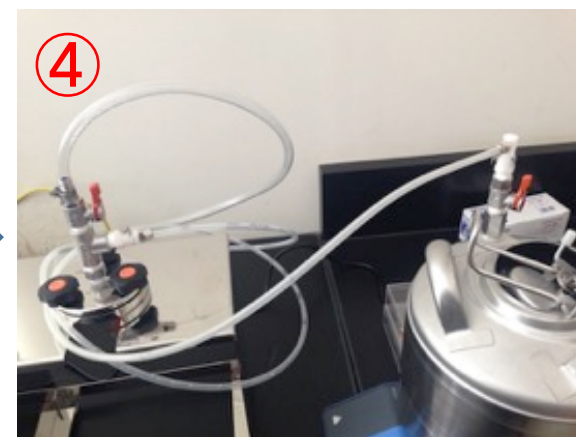
①フィルターの装着



②空気抜きチューブを接続する



③加圧タンクを  
スターラーに乗せる

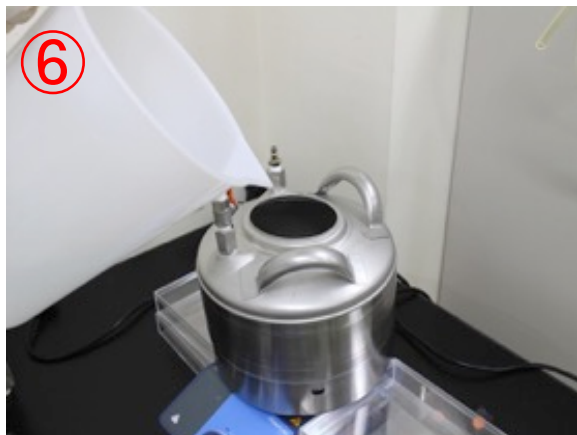


④加圧タンクとインライン  
ホルダーを接続する

# 操作手順（加圧式の画像付）



⑤コンプレッサーと  
加圧タンクを接続する



⑥加圧タンクに試料を入れて  
蓋を閉める



⑦加圧タンクの圧力を  
少し高め試料を送る



⑧ インラインホルダー内の  
空気を抜く



⑨ 設定圧力に調整する



# 操作手順（加圧式の画像付）



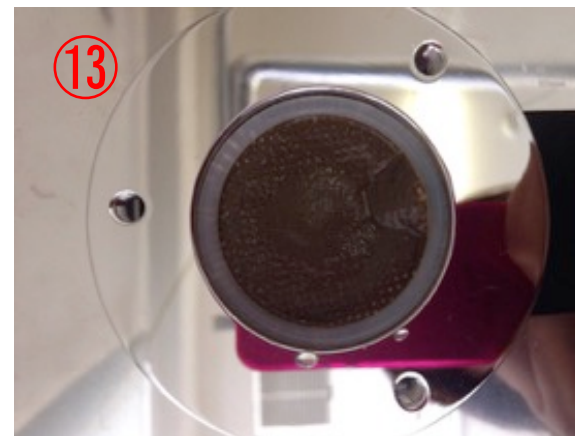
⑩ バルブを全開しろ過を開始する



⑪ チューブに試料がないことを確認する



⑫ 圧力を下げ、すべてのバルブを閉じる



⑬ インラインホルダーの蓋を開ける



⑭ ピンセットでU8容器に入れて測定試料とする



47mm以外のサイズを用いた場合、均一に切断して、測定試料とする。

## 懸濁態放射性セシウム濃度

$$= \frac{\text{分析結果 ( Bq/kg )} \times \text{分析時の重量 ( kg )}{\text{ろ過前の水量 ( kg )}$$

1. 固液分離の基準となるフィルターの孔径を例えば0.45  $\mu\text{m}$ とした場合、試料の濁りによっては、すぐにろ過ができなくなることがある。この場合、より孔径の大きいフィルターでろ過してから孔径0.45  $\mu\text{m}$ でろ過すると良い。
2. 直径47 mm以外のフィルターでろ過し、はさみで切断する際には、細断されたフィルター片の塊を均質な一つの試料として取り扱うことが可能となるように、注意しながら切断する必要がある。
3. ろ過器によっては、ガラス繊維ろ紙とメンブレンフィルターを重ねてろ過することができる。
4. Advantec社製のフィルターホルダー(KGS-90)は、3つの部品から成るが、購入時の3つのセットを維持して使用すること。他のセットと部品を交換すると、ろ過時の水漏れの原因となりうる。
5. 3M社の加圧式ろ過器は、5 L以下の試料を用いることが推奨されている。また、濁りによっては1次側のチューブが懸濁物質で詰まることもあるので、濁度が高い試料は減圧式が効率的である。
6. 吸引式ろ過器の目皿がガラス製の場合、環境水は影響が少ないが、放射性Cs単体に近い場合は、目皿に吸着する可能性がある。
7. 懸濁物質の捕捉重量を精度良く求めるためには、ろ過処理前とろ過処理後の乾燥温度・時間をなるべく揃えた方が良い。

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 (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(4), 299-307.

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](http://unit.aist.go.jp/georesenv/information/20150917/TechRep_Cs_Monitoring_Water.pdf)>

藤村恵人, 他3名 (2013) 固相抽出ディスクを用いた農業用水の放射性セシウム濃度測定, RADIOISOTOPES, 62-11, 841-845

# 第6.2節

## カートリッジフィルター法

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カートリッジフィルター法**」に説明されている。

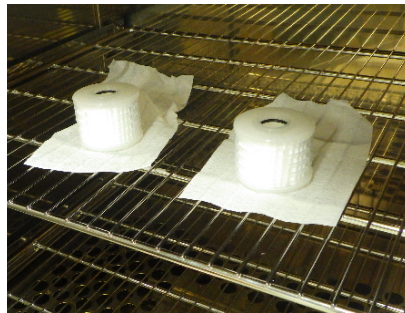
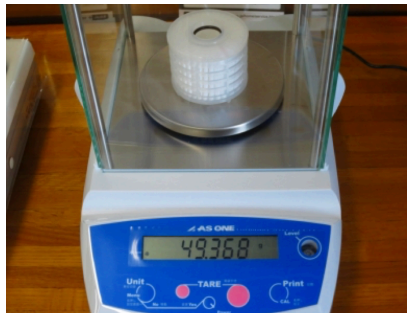
- カートリッジフィルター法は、比較的容量の大きいカートリッジ型フィルターをろ過装置に取り付けることでろ過処理を行うものである。
- デプス型やプリーツ型など、ろ過精度や処理効率に合わせて多種の製品が市販されている。
- カートリッジフィルターを設置するためのフィルターハウジング装置、および送水装置(ポンプ等)を別途用意する必要がある。
- 懸濁態Csの分析を行う場合、前処理としてカートリッジフィルターの破碎および分解物の規定容器(U-8等)への充填、あるいは非破壊測定におけるジオメトリ補正係数の同定が必要である。

## 現場

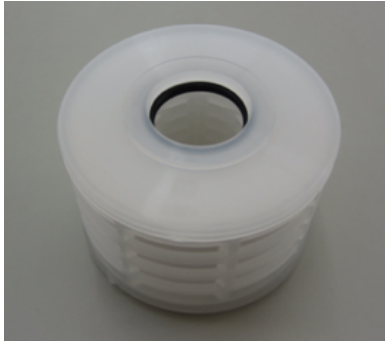
- フィルターハウジング
- 送液チューブ
- ストレーナ(粗大な夾雑物が混入している場合)
- ポンプ(ペリスタルティック式等の送液ポンプが望ましい)
- 電源

## 実験室

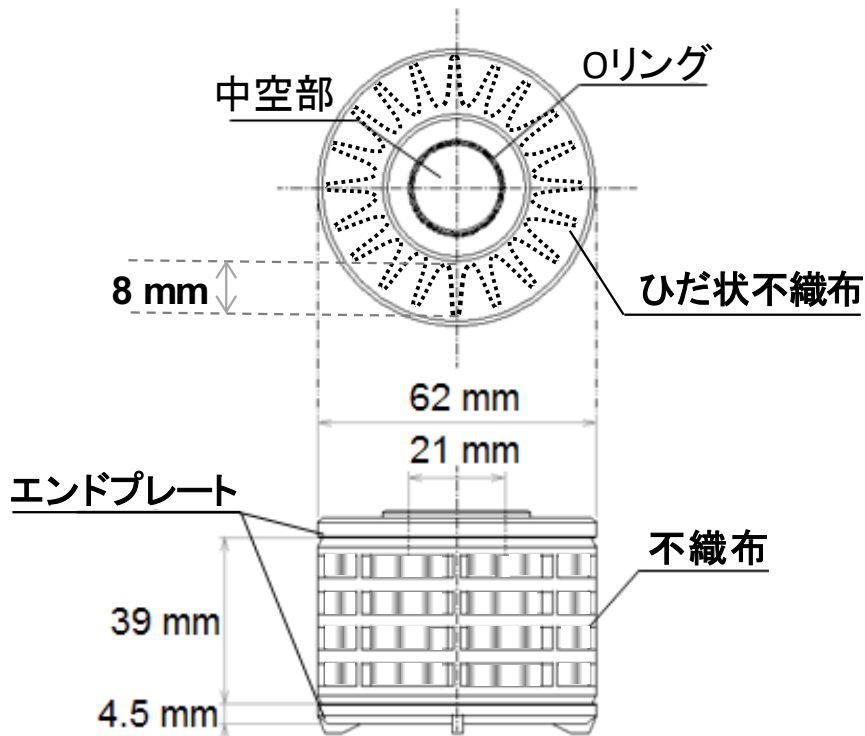
- 重量計
- 乾燥炉



# RP13-011の構造

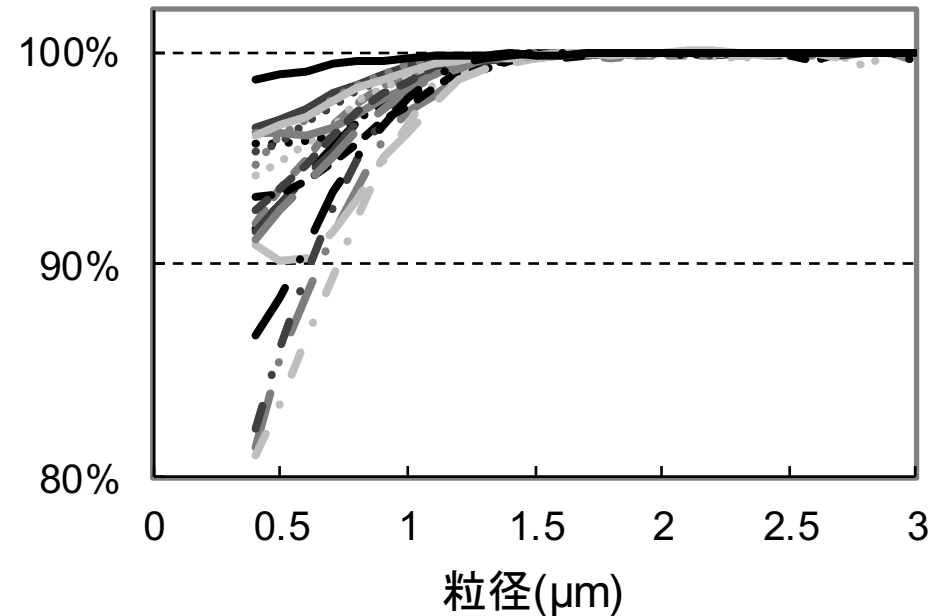


Tsuji et al.(2015)より引用



カートリッジフィルターの構造

カートリッジフィルタ  
による回収率



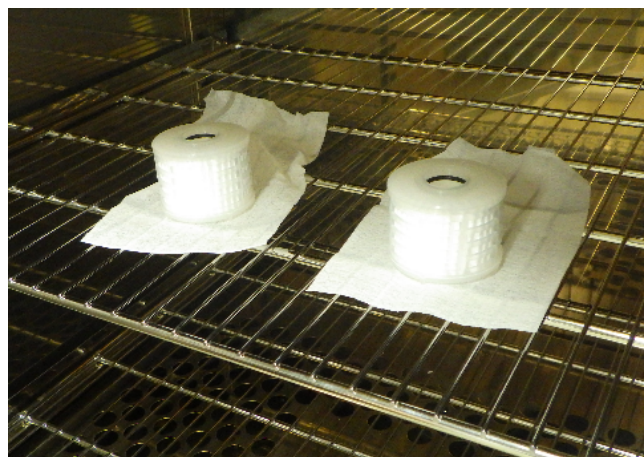
懸濁物質の粒径とカートリッジ  
フィルターによる回収率の関係



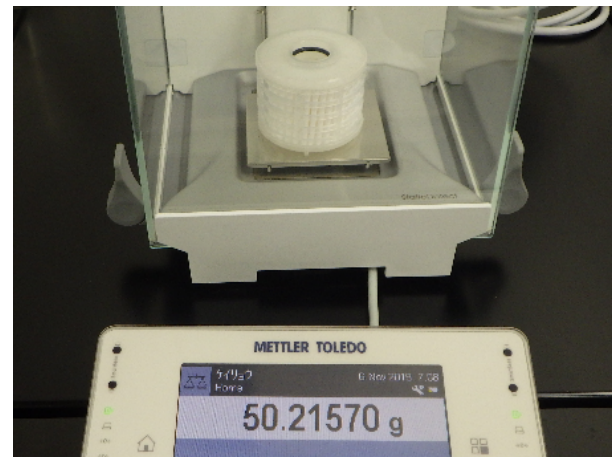
## 操作手順(概要)

1. 未使用のカートリッジフィルターを約95°C<sup>(注1)</sup>で48時間程度乾燥し、重量測定<sup>(注2)</sup>を行う。
2. カートリッジフィルターをフィルターハウジングに装着する<sup>(注3)</sup>。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。
3. 試料水の重量を測定する。
4. 給水側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、フィルターハウジングに通水する。
5. 容器をよく攪拌し、容器の底に沈殿した懸濁物がチューブに流れるようにする。水がなくなったら蒸留水等を加え<sup>(注4)</sup>、壁面に付着した懸濁物質を洗い流し、なるべく通水するようにする。
6. 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。
7. ハウジングからカートリッジフィルターを取り出し、回収した懸濁物質がこぼれないように、中央部の穴をキャップ等で塞ぐ。

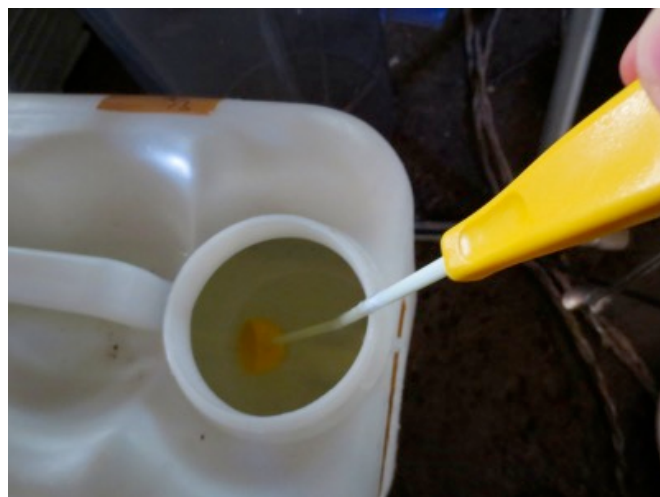
# 操作手順(画像付)



① カートリッジフィルターをオーブンで乾燥する。



② 乾燥重量を測定する。

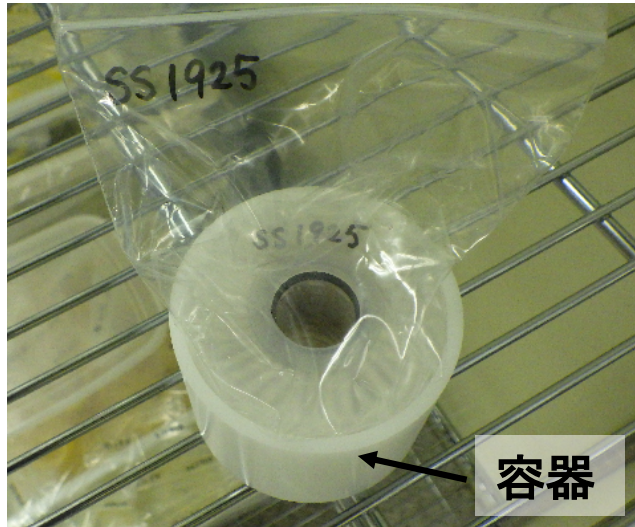


④ タンクの水を攪拌し、懸濁物質が容器底に溜まらないように注意する。

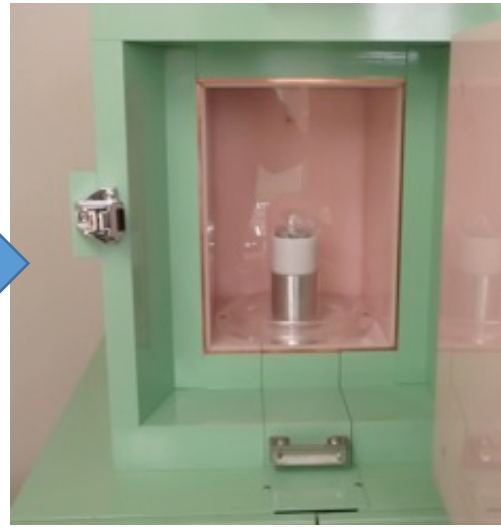


③ カートリッジフィルターをハウジングに装着し、通水を開始する。

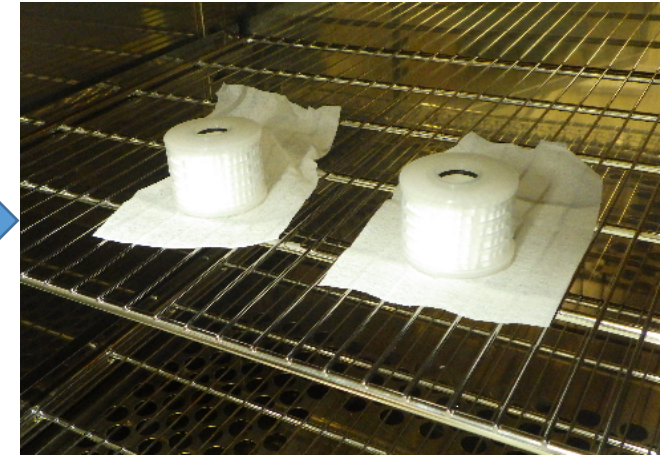
# 解析方法(非破壊検出)



検体を容器に封入



検出器で放射性核種の測定



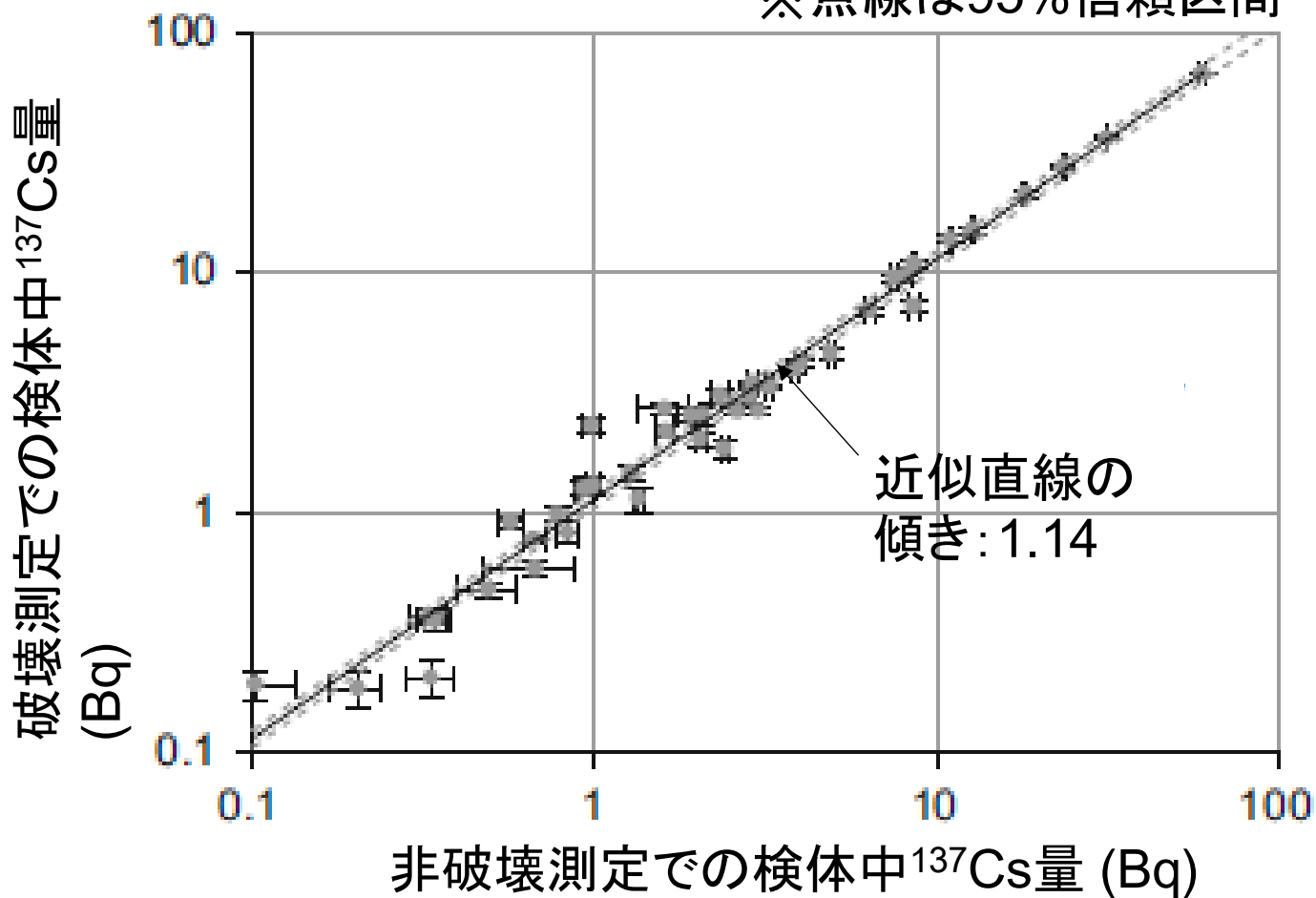
乾燥重量を測定し、  
捕捉懸濁物質の重量を  
算定する

水中懸濁態放射性Cs濃度 (Bq/kg) = 測定結果 (Bq/kg) × 検体重量 (kg)  
× [ジオメトリ補正係数: 1.14] / 水試料重量 (kg)

懸濁物質単位重量あたりの放射性Cs濃度 (Bq/kg)  
= 測定結果 (Bq/kg) × 分析検体の重量 (kg)  
× [ジオメトリ補正係数: 1.14] / カートリッジフィルターの乾燥重量増加 (kg)

Tsuji et al.(2015)より引用

※点線は95%信頼区間



1. カートリッジフィルターの放射能分析時までにはフィルタカバー部のプラスチックが破損し重量が変化してしまうと懸濁物質の重量測定が困難になるため、十分に気をつける。
2. 通水処理後、カートリッジフィルター中央部の穴に多くの懸濁物質が残存した状態で放射性Csを測定すると、ジオメトリ補正係数が推奨値の1.14から乖離してしまう可能性があるため、これらの残存懸濁物質は別途容器に封入するなどして放射性Cs濃度を測ることを推奨する。

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>

Tsuji H., Kondo Y., Kawashima S., Yasutaka T. (2015) Non-destructive detection of particulate radiocesium using a non-woven fabric cartridge filter for rapid preprocessing. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303(3), 1803-1810. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-014-3800-z>

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](http://unit.aist.go.jp/georesenv/information/20150917/TechRep_Cs_Monitoring_Water.pdf)

産業技術総合研究所, 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, 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6.3節

## 積層型フィルター法

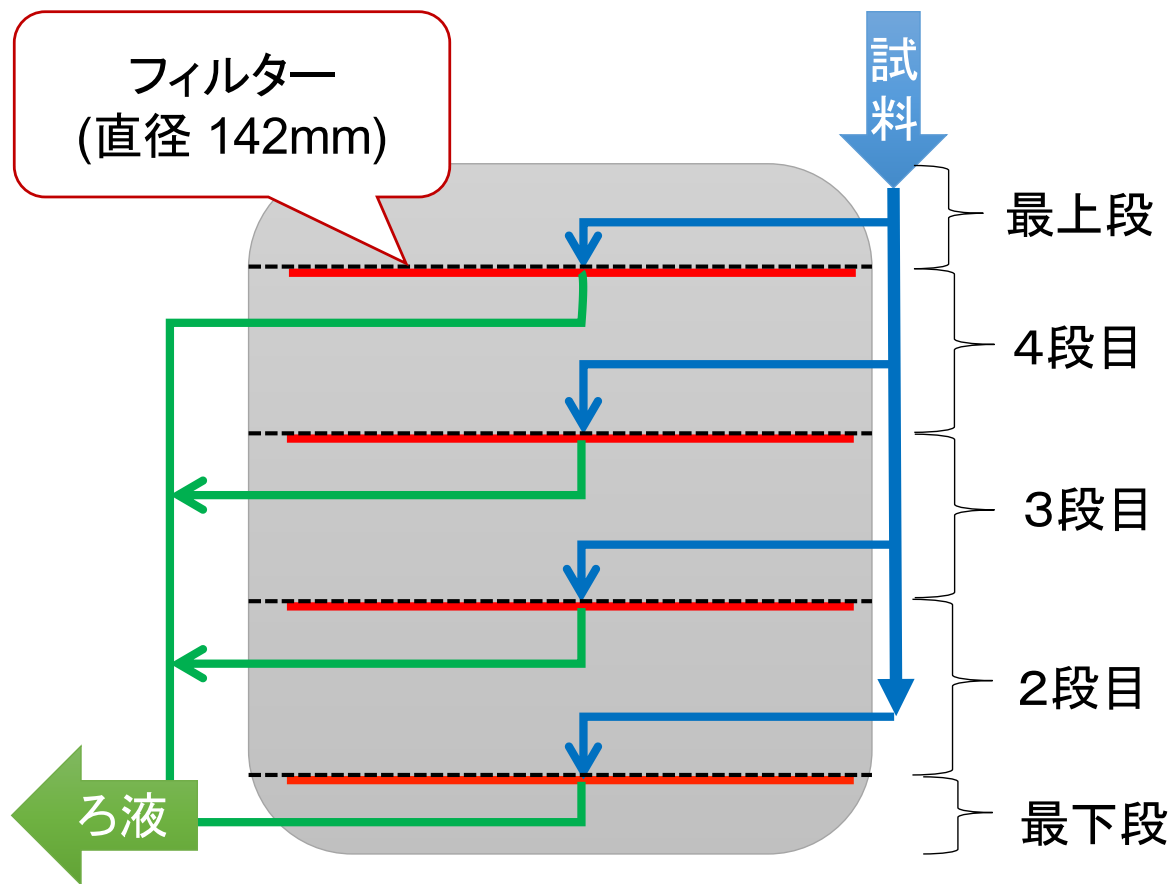
技術資料「環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法」では、「**4.5多段式フィルター法**」に説明されている。

- ❑ ウクライナ水文気象研究所(UHMI)とロシアの研究機関(SPA, Typhoon)が、大量の河川水の放射性セシウム濃度を形態別に測定するために開発した手法。
- ❑ 福島大学環境放射能研究所が改良型を開発し、特許を取得している。以下、この改良型の特徴について記載する。
- ❑ 直径142mmのフィルターを並列に接続できる。試料の懸濁物質量に応じてフィルターの枚数を調整可能。
- ❑ 積層型ろ過装置へのフィルターの装着時のミスによる水漏れに注意が必要だが、習熟が必要な作業は少ない。
- ❑ フィルターに付着した懸濁態試料の重量測定方法を慎重に検討すること。懸濁態Cs濃度(Bq/kg-ss-dry)を算出する際に大きな誤差の原因となりうる。



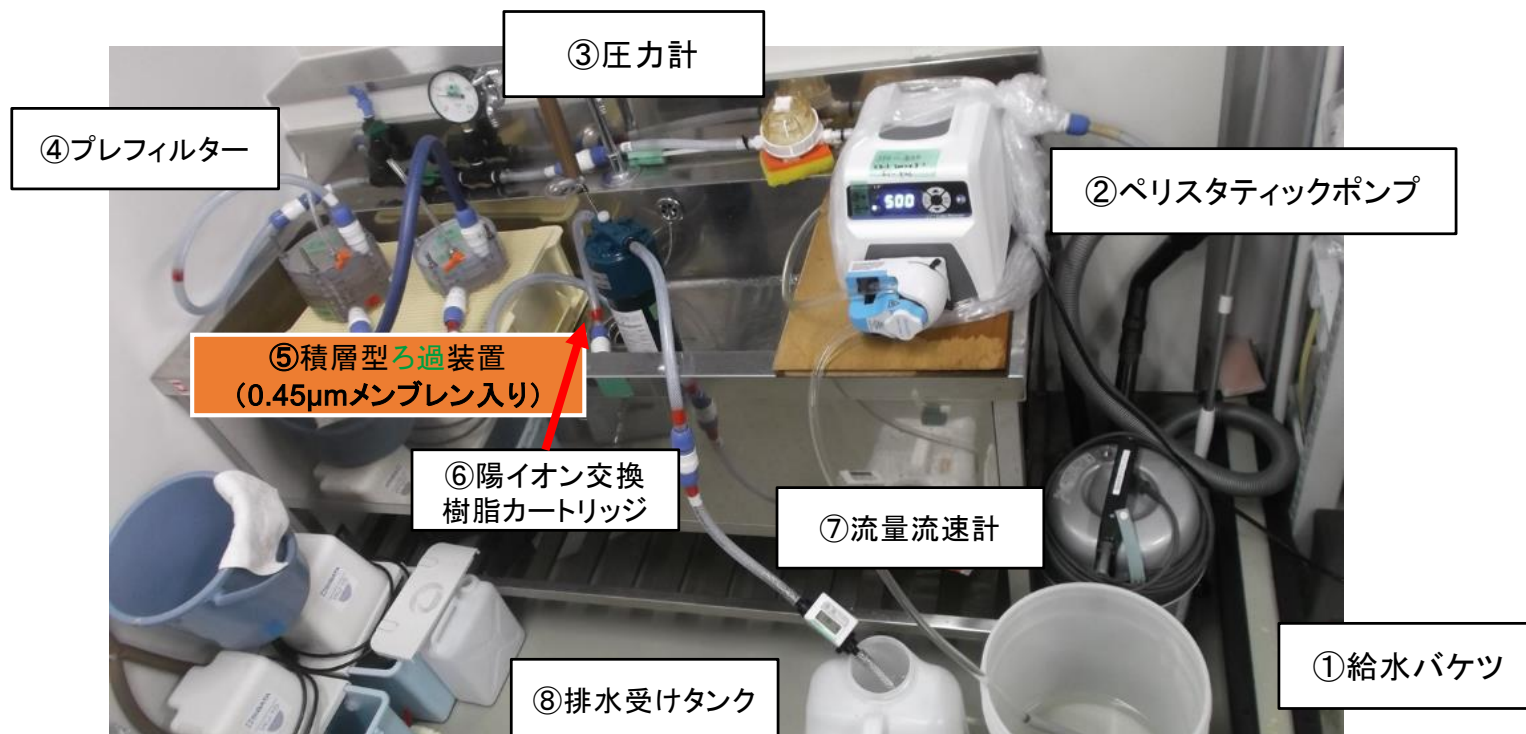
- はかり
- (必要に応じて)プレフィルター
  - 定量ろ紙5Bまたはカートリッジフィルター
- メンブレンフィルター(直径142mm, 孔径0.45 $\mu$ m)
- 積層型ろ過装置(多段式フィルターブロック)
- 圧力計
- 流量流速計
- ホース類
- 乾燥機(送風型でないもの)・デシケーター
- (必要に応じて)プレス機

- 積層型ろ過装置の模式図



多段式フィルターのブロック内部で流路が分岐し、水試料はいずれか1枚のフィルターのみ通過する。模式図中の2～4段目のパーツは共通になっており、このパーツの増減で使用するフィルターの枚数を変えることができる。

- ❑ 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ている機材レイアウトを紹介する。
- ❑ プレフィルターの後ろに、 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを2枚セットした積層型ろ過装置、さらに後ろには溶存態Csの捕集のため陽イオン交換樹脂カートリッジをセットする。



## 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が実施している濃縮方法をもとに作成している。

1. デシケータで保管していたメンブレンフィルターを秤量してから、積層型ろ過装置の各段にセットする。
2. ペリスタティックポンプ等を用いて、環境水試料を積層型ろ過装置に通水する。
3. 通水後のメンブレンフィルターを乾燥し、再び秤量する。(乾燥方法については、注意点1(73ページ)を参照。)
4. 秤量済みのメンブレンフィルターを裁断し、プレス機を用いて円盤状に整形し、U8容器に封入する。(プレス機がない場合は、裁断後のフィルターを直接U8容器に封入してもよい。)
5. 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。

# 操作手順(画像付)



①秤量後のメンブレンフィルターを、一枚ずつ多段ろ過フィルターブロックにセットし、Oリングをはめる。



②所定の枚数をセットし終わったら、ボルト4本を片締めにならないよう気をつけてきつく固定する。



③用いる機材を正しく接続したら、通水を開始する。

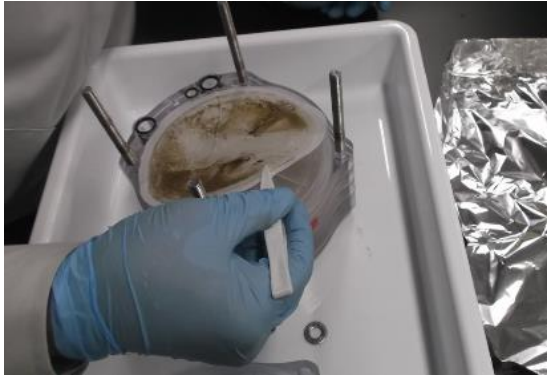
④通水開始直後には、多段ろ過フィルターブロック上部の弁を開き、空気を抜く。

⑤安定して通水できるようになったら、圧力計・流量流速計の値を見ながら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。

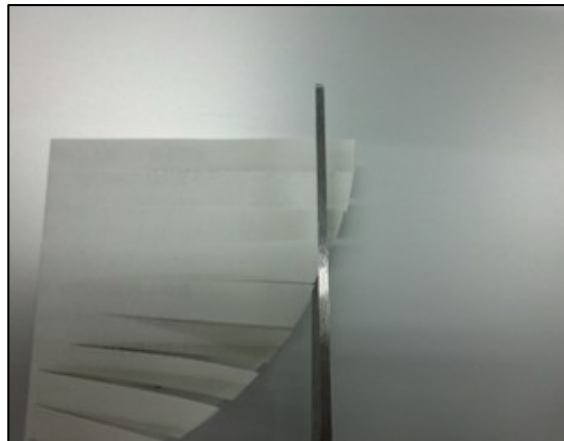
# 積層型 フィルター法

## 操作手順(画像付)



⑥メンブレンフィルターを取り外し、アルミホイルの台紙上で3日間以上風乾する。

⑦風乾後のメンブレンフィルターを乾燥機に入れる。



⑧乾燥後のメンブレンフィルターを秤量する

⑨秤量後のメンブレンフィルターを裁断する

⑩裁断後のフィルターをプレス成型し、U8容器に封入する。

懸濁態放射性セシウム濃度 (Bq/L)

$$= \frac{\text{分析結果 ( Bq/kg )} \times \text{検体重量 ( kg )}}{\text{通水量 (L)}}$$

または

懸濁態放射性セシウム濃度 (Bq/kg-ss-dry)

$$= \frac{\text{分析結果 ( Bq/kg )} \times \text{検体重量 ( kg )}}{\text{捕集した懸濁物質の重量 (kg)}}$$

1. フィルターに付着した懸濁態試料がごく微量である場合は、重量測定を厳密に行わなければ測定精度に著しく影響する。これを防ぐためには、
  - ①吸湿による重量変化の少ないメンブレンフィルターを選択する
  - ②予備実験により適切な乾燥方法を決定する
  - ③なるべく多くの懸濁物質が捕集できるよう、通水量を増やすなどの対策が必要となる。
2. 通水時のフィルター破れ等の事故を防ぐには、予備実験によって上限となる圧力を設定しておくといよい。
3. ペリスタティックポンプとブルドン管式の圧力計を併用すると、水圧の脈動により圧力計の故障を引き起こすので注意。



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](http://unit.aist.go.jp/georesenv/information/20150917/TechRep_Cs_Monitoring_Water.pdf)

高橋隆行・難波謙二, 積層型濾過装置, 特開2017-113695, 2017.06.

# 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)

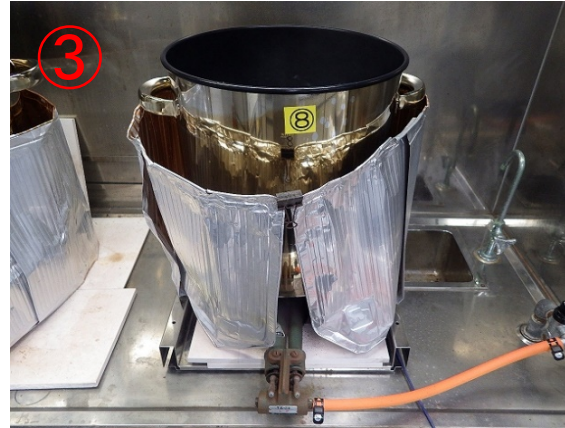
1. コンタミが少ない場所を準備し、0.45mmメンブレンフィルターでろ過したろ過試料(20ℓ)の一部を磁器蒸発皿またはステンレス寸胴、ビーカー等に移す(濃縮手順①②)。
2. ガスバーナーまたは電熱器、ホットプレート等を用い、沸騰しないように注意しながら加熱濃縮する。液量が約半分になったら残っている試料を加え、濃縮を続ける(濃縮手順③～⑦)。
3. 液量が少なくなったならば、これを一つのビーカーまたは、小さい磁器蒸発皿等に移し替えてさらに濃縮する。濃縮に使用した容器は少量の水あるいは試料の一部で洗浄して濃縮液に加える。塩類が析出している時には、ポリスマンを用いて器壁をよくこすり、洗浄して加える(濃縮手順⑧⑨)。
4. 濃縮した液を測定容器に移す(濃縮手順⑧～⑱)。 (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)



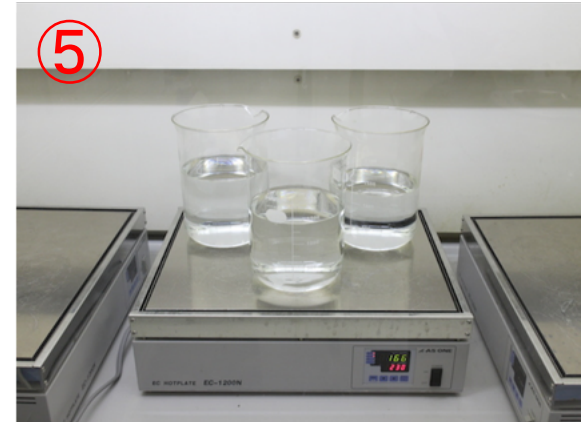
④ ビーカーに移す



② 試料をビーカー等に移す

(サンプル量が多い場合)

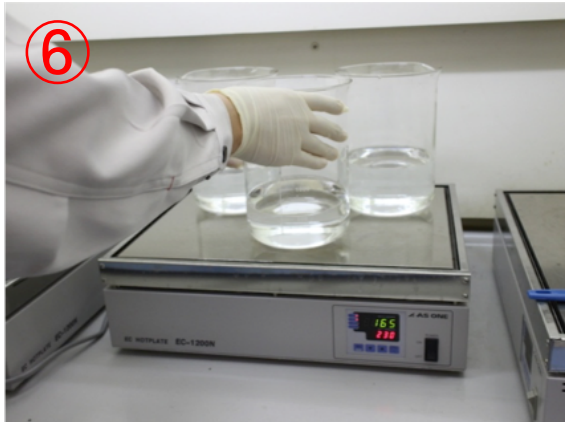
(サンプル量が少ない場合)



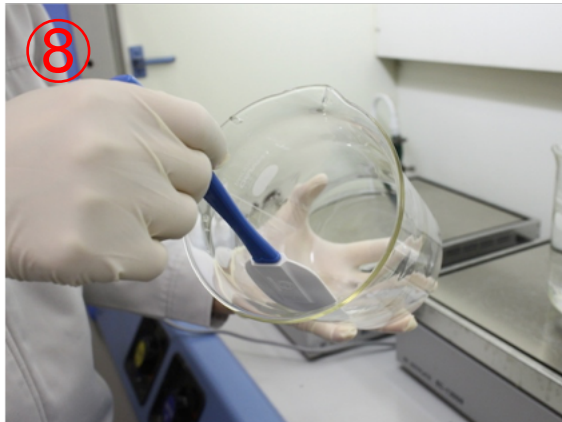
⑤ ビーカーで加熱  
(写真は2L)



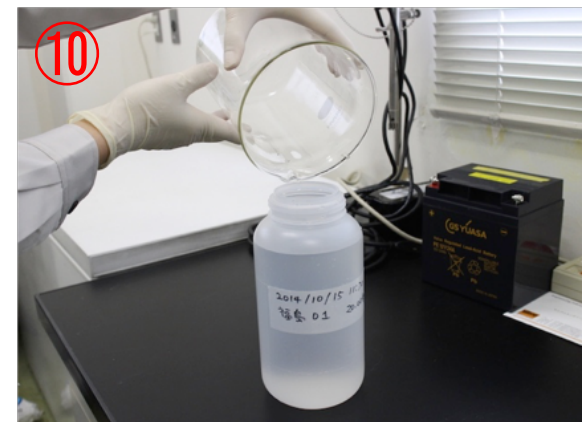
# 操作手順(画像付)



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

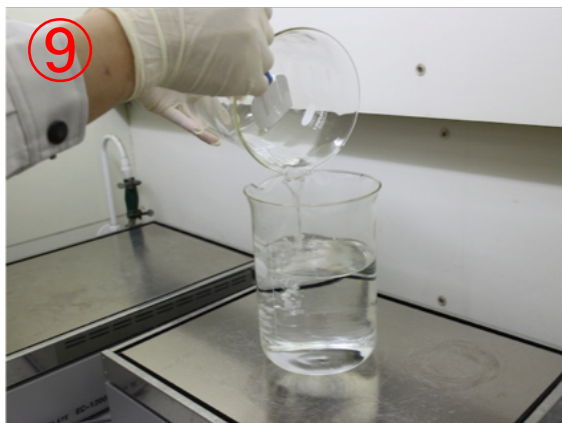


⑩ ポリ容器に移して  
冷蔵保管する

(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)

# 操作手順(画像付)



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



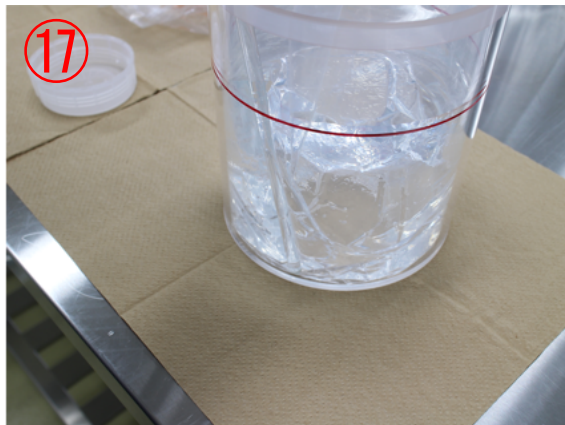
⑯ ガラス棒を用いて隙間の空気を減らす

# 操作手順(画像付)

(濃縮後の量が少ない場合)

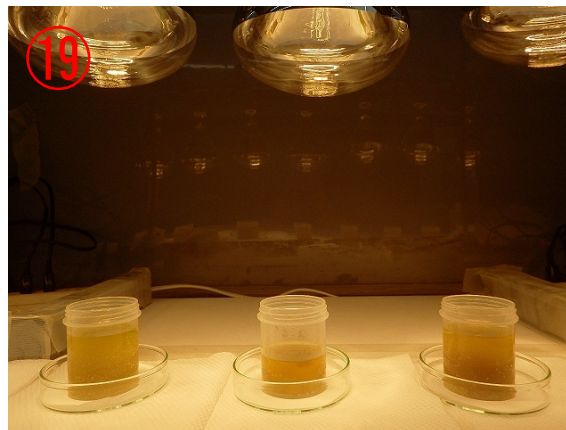


⑱ 蒸留水で2L線まで調整する



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



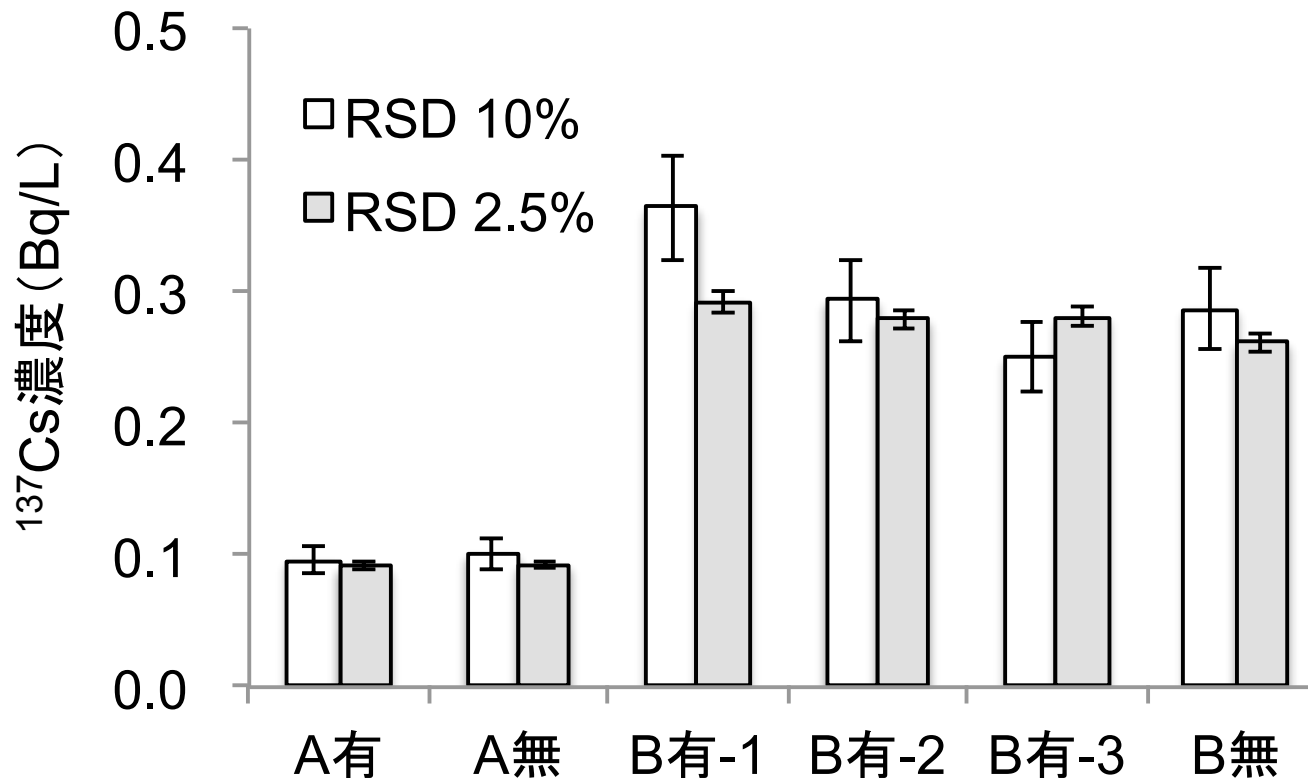
⑳ 蓋を閉め試料とする

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 $^{137}\text{Cs}$ 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 $^{137}\text{Cs}$ 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](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。

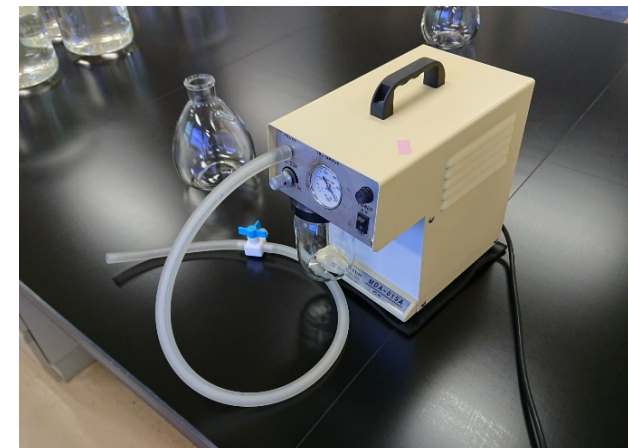
- ❑ 特徴1: 陸水や海水等の様々な試料中の放射性Csの測定に古くから使われている。
- ❑ 特徴2: AMP\*が特異的にCsを吸着することを利用した手法であり、酸性にした試料にAMPを加えて溶存態Csを吸着させ、測定試料とする。
- ❑ コスト: 使用する器具等は、ほとんどが一般的な科学実験で使用するもので対応でき、また一試料に使用するAMP(数g)は数百円～千円程度であるため、比較的低コストで実施が可能である。
- ❑ 時間: AMPを加えて攪拌した試料は、一晩程度静置してAMPを沈殿させる必要があるため、作業に1日以上を要する。

\*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。

# 操作手順(概要)

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。



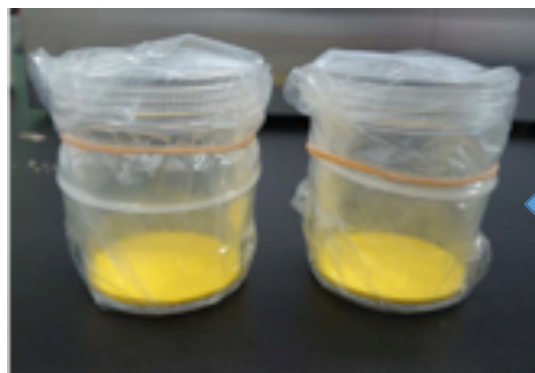
② AMPを沈殿させるため静置



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

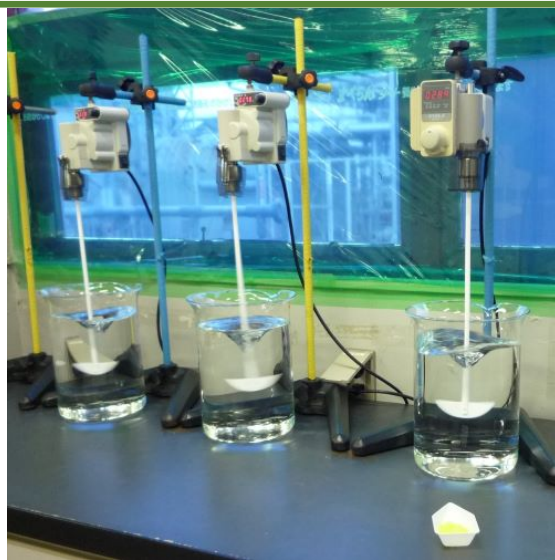
4. AMPの添加量は試料水約10kgに対し約2.4 g使用する(手順2)。
5. AMPは酸性溶液でも溶解するため、沈殿の静置は一晩以上、20時間以内を目安にろ過を行う(手順3)。
6. ろ過後の沈殿は、海水の場合にはAMPに付着した塩分を除去するために、pH1に調整した硝酸溶液50 mLでろ紙上のAMPを洗浄する(手順4)。
7. 回収したAMP沈殿の乾燥は、乾燥中にホコリ等の混入を防ぐため、ブフナー漏斗ごころ紙でふたをし、AMPの結晶を保持するために1週間程度風乾させる(手順5)。



# AMP法

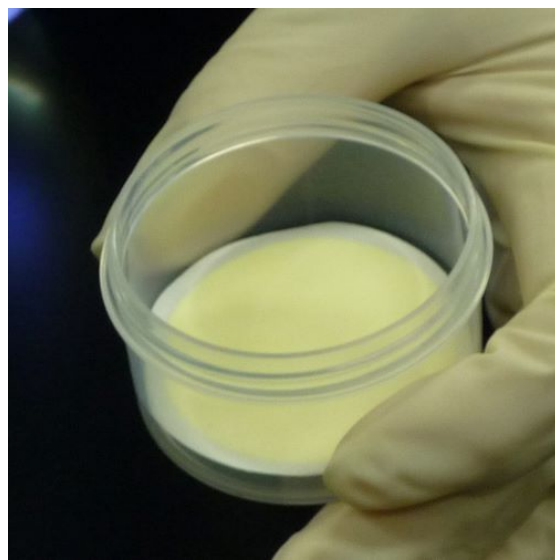
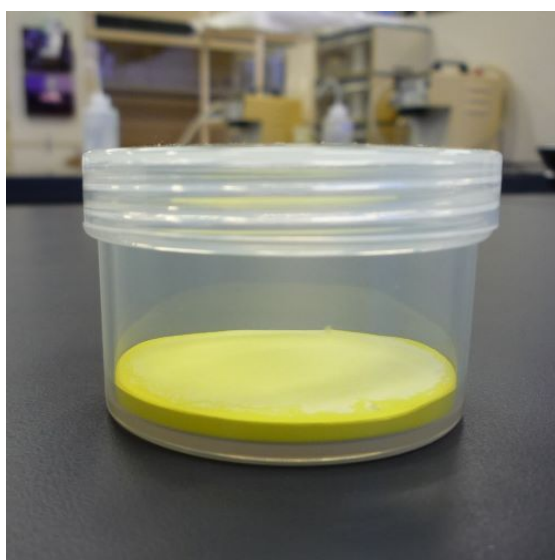
文科省シリーズ13準拠例

## 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](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

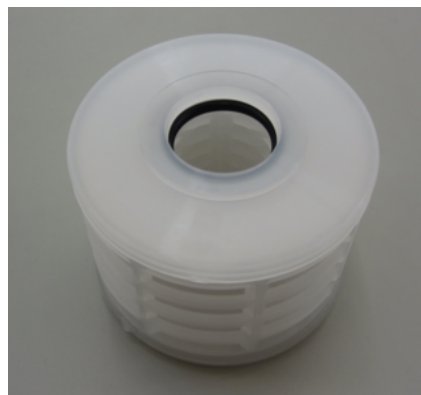


図 亜鉛置換体PB不織布カートリッジ

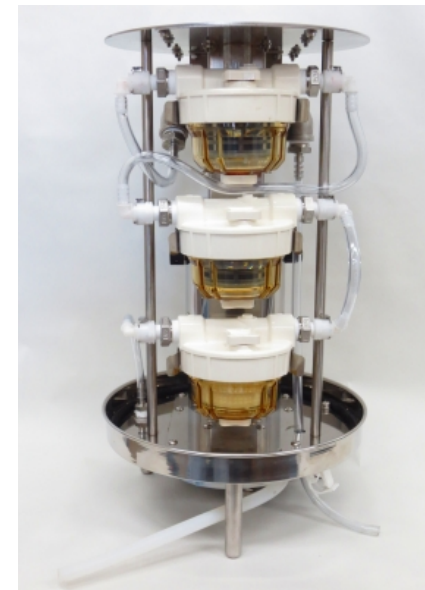
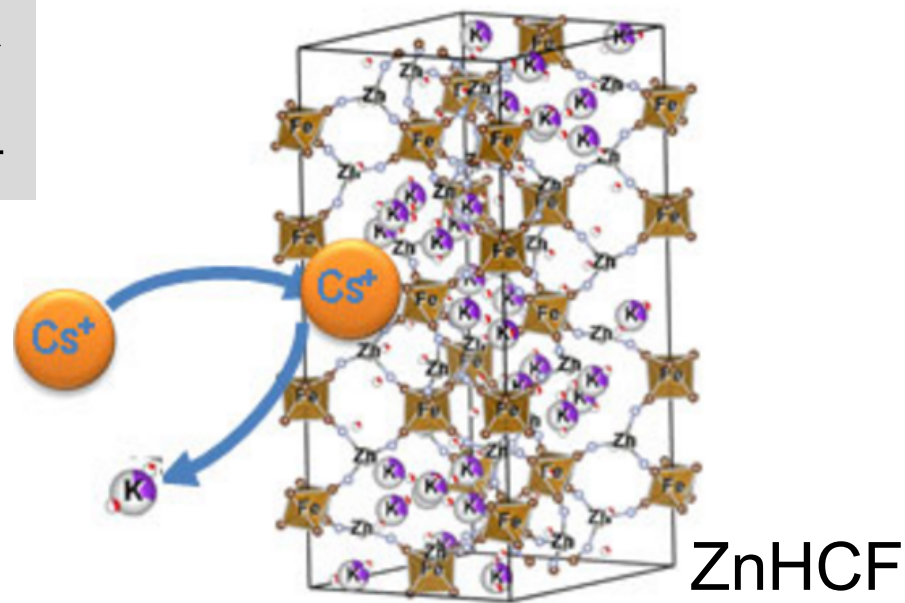


図 フィルターハウジング、送液チューブ、ポンプの一体型装置

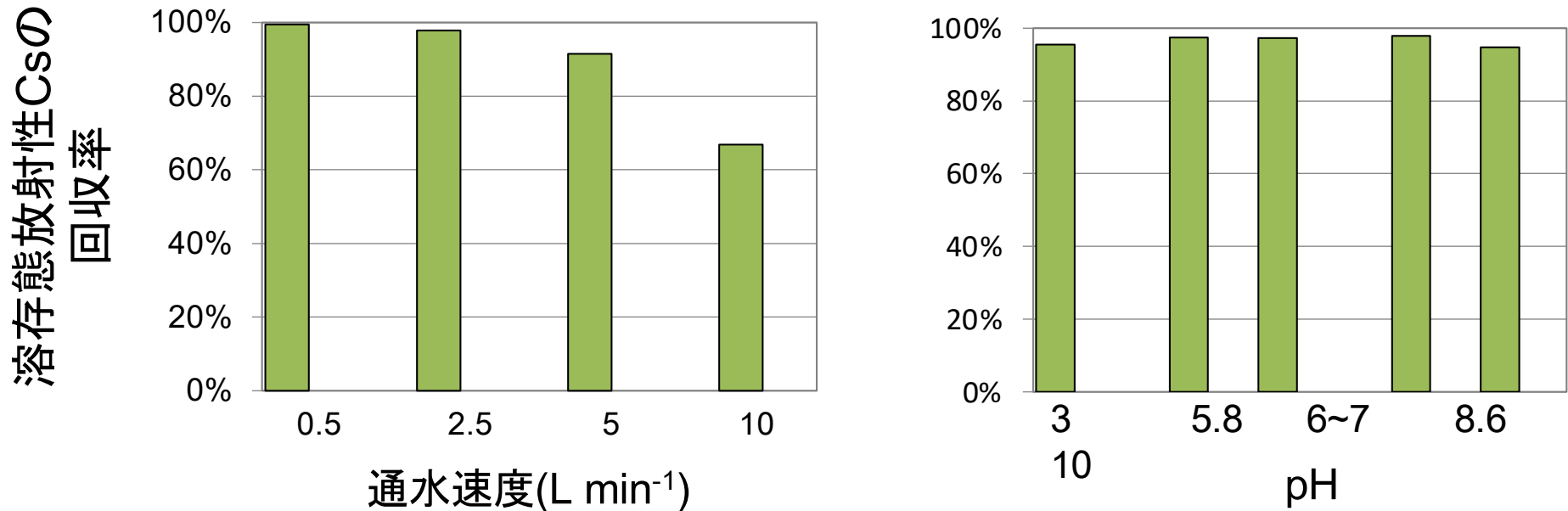


高さ 4cm、長さ 480cm  
の亜鉛置換体プルシア  
ンブルーを担持した不  
織布をロール状にし  
て、カートリッジ内に封  
入



Yasutaka et al.(2015)  
産総研プレスリリースより





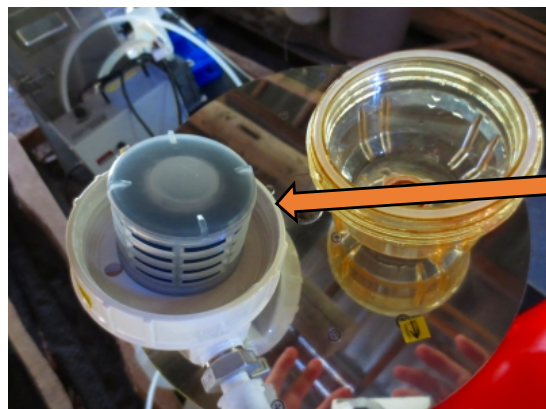
- 通水速度が2.5 L/minでも97%以上の溶存態放射性Csの回収が可能である。
- pHが3～10までの範囲で95%以上の溶存態放射性Csの回収が可能である。

## 操作手順(概要)

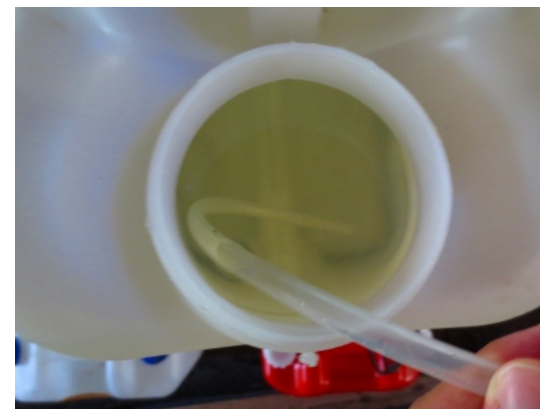
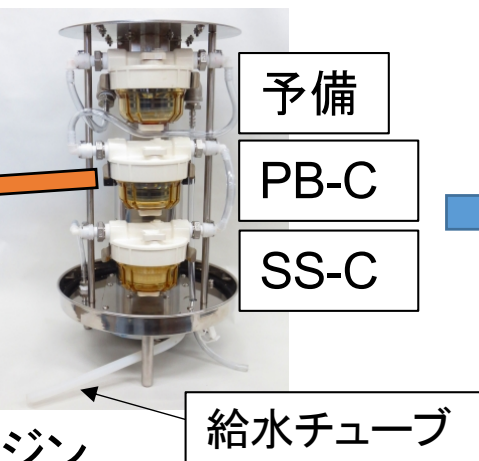
1. 通水する水の重量を測定する。懸濁物質を除去するカートリッジを装着しない場合、通水前に水はろ過をする必要がある。
2. PBカートリッジをハウジングに装着する<sup>(注3)</sup>。ハウジングを含め、通水部分に水漏れが生じないかを確認する。なお、懸濁物質を同時に除去する場合には、6.2で説明した懸濁物質を除去するためのカートリッジフィルターを、PBカートリッジフィルターの前に装着する。
3. 送水するためのチューブを、試料水が入った容器に挿入してポンプを稼動し、所定の流量になっていることを確認して、フィルタハウジングに通水する。懸濁物質を除去するフィルターを装着する場合は、6.2の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



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。

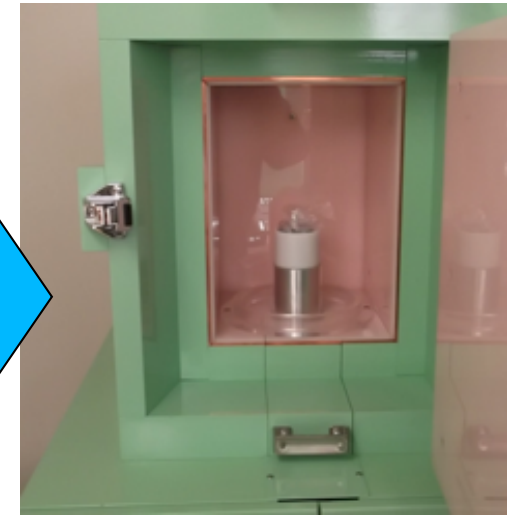
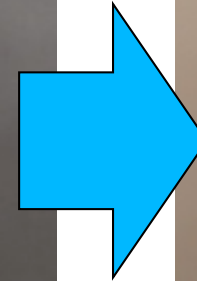


⑦ 通水前後の容器重量の差、または流量計による通過流体量から通水量を算定する。



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 cm<sup>3</sup>(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

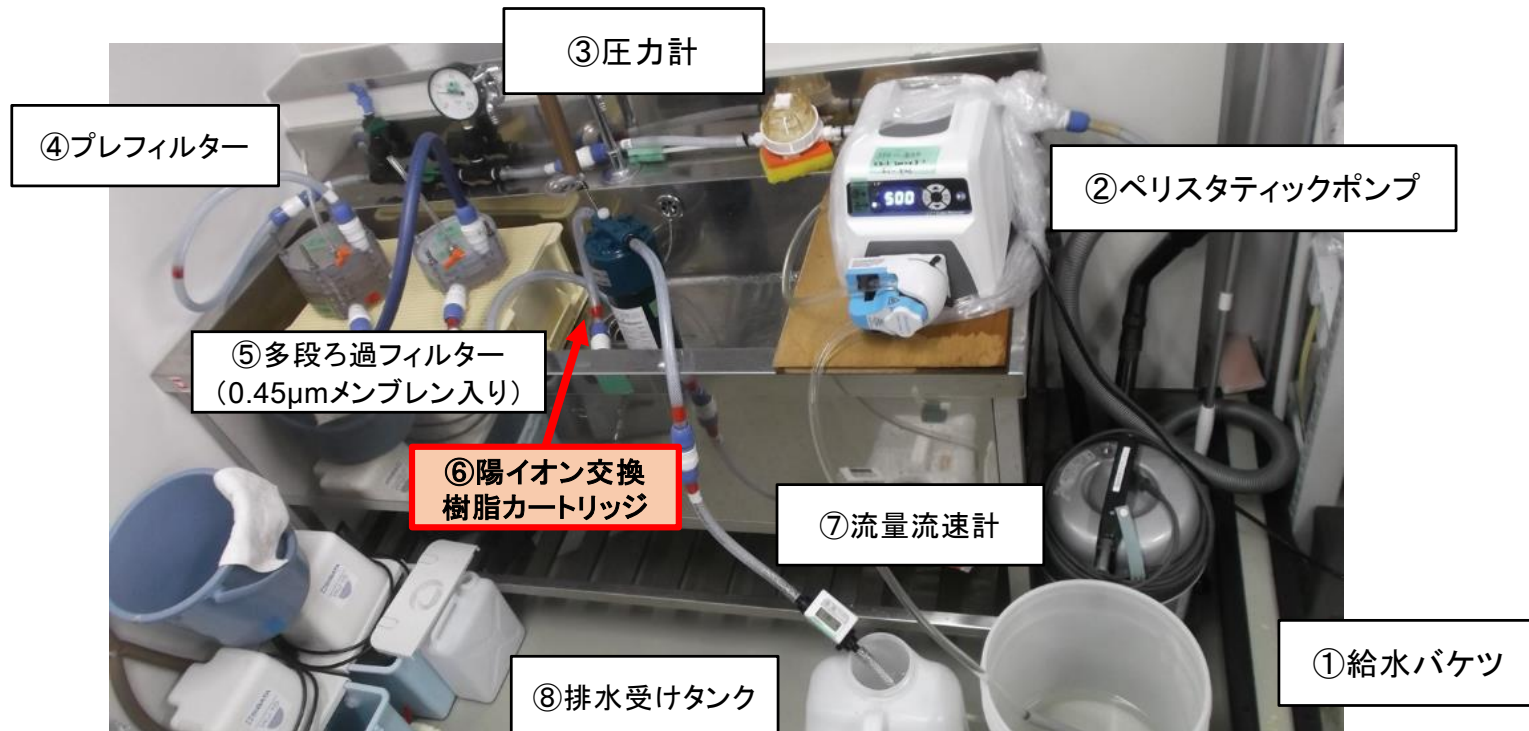
技術資料「環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法」では、「**3.7イオン交換樹脂法**」に説明されている。



- ❑ 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。



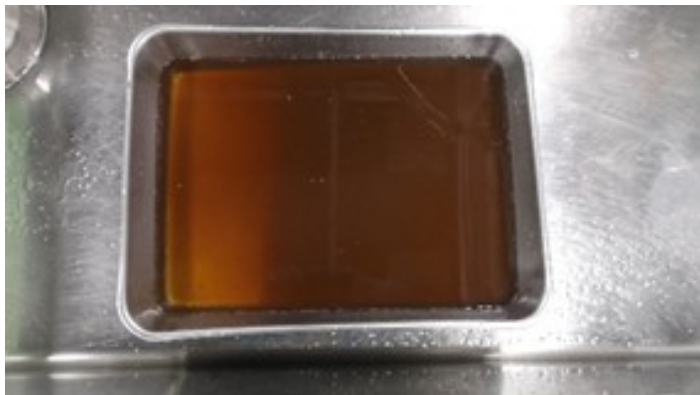
## 操作手順(概要)

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)

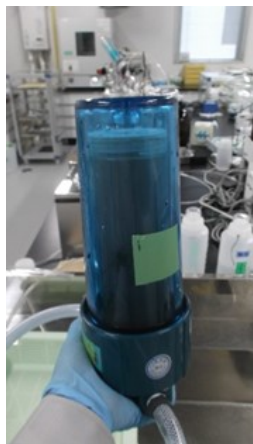


①濃縮に使用する陽イオン交換樹脂をバット等にあけ、純水でよく洗浄する。



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

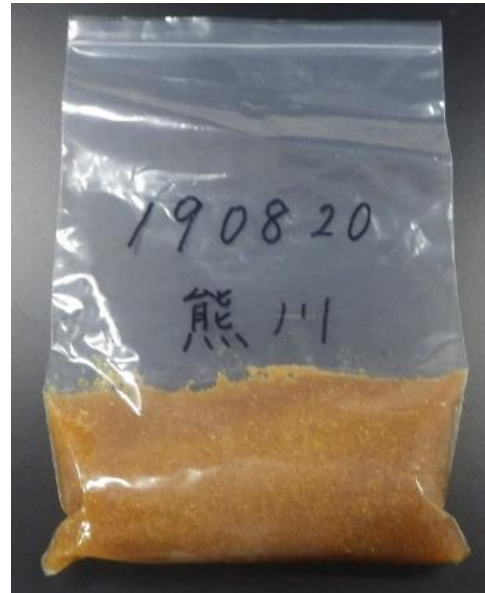
④用いる機材を正しく接続し、通水を開始する。ハウジング上部の空気抜き栓で内部の空気をよく抜いておく。

# 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](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 $^{137}\text{Cs}$ の測定結果はZスコア $\pm 2$ 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)



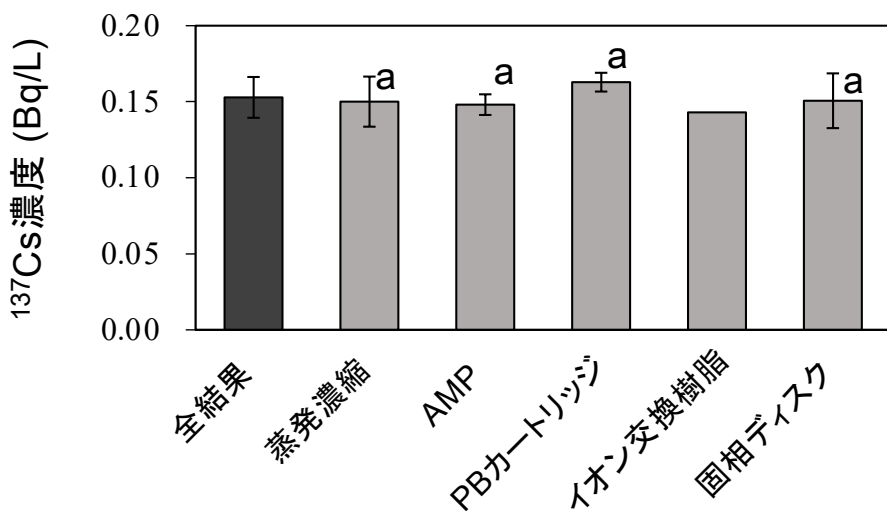
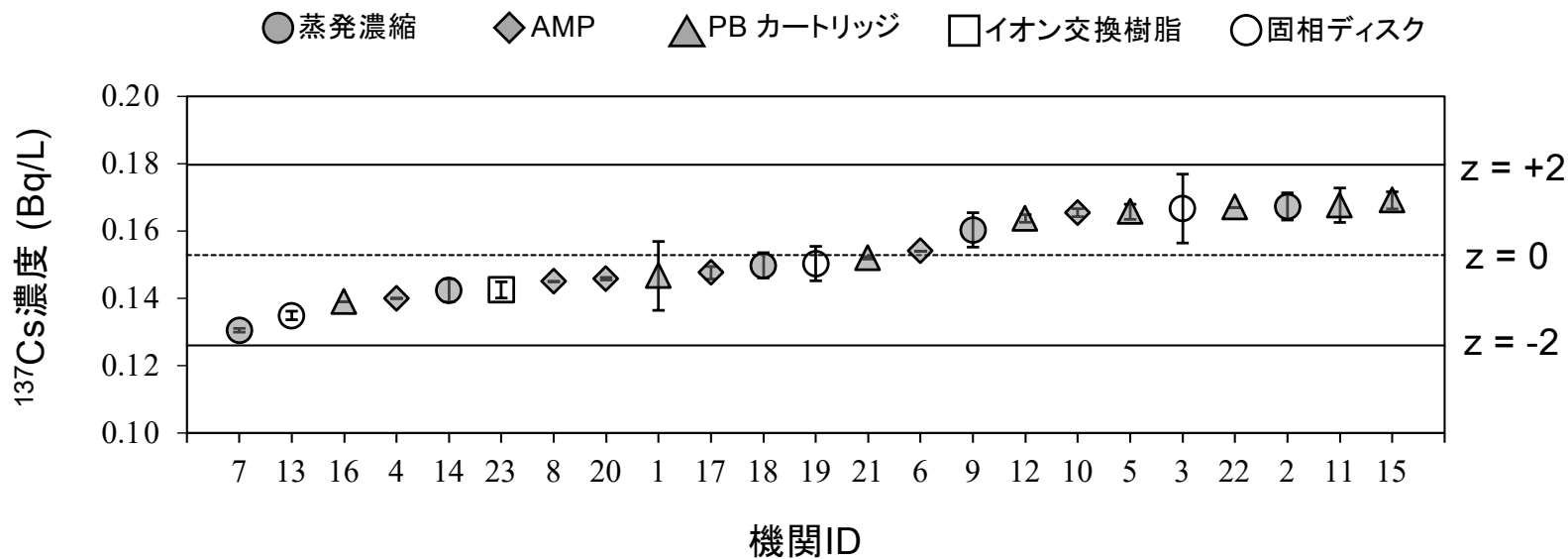
② 孔径0.45 $\mu$ mのフィルターでろ過



③ 1検体10Lとして取り分け

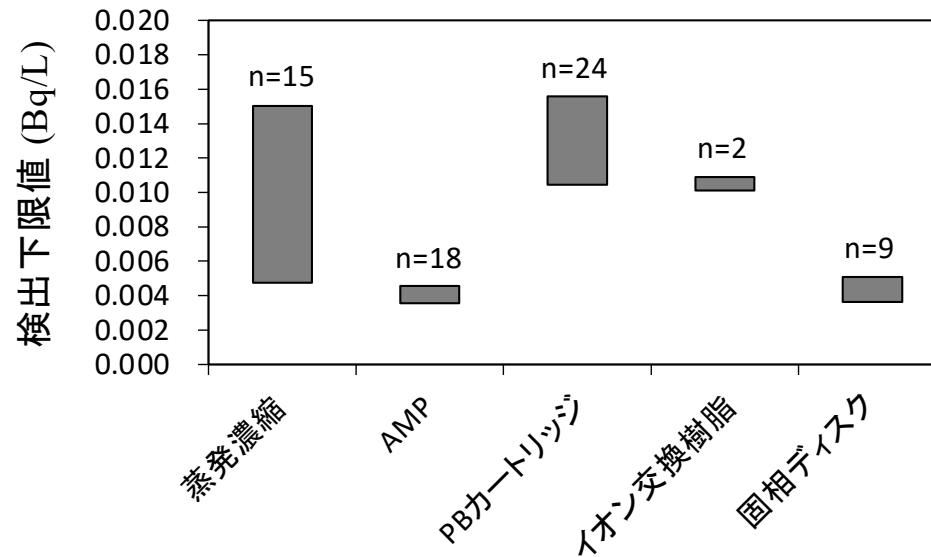
前処理手法	機関数*	検体数
蒸発濃縮法	5	15
AMP法	6	18
PB カートリッジ法	8	24
イオン交換樹脂法	1	2
固相抽出ディスク法 (販売終了)	3	9
合計	23	68

\* 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<sup>137</sup>Cs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.

# 第8章

おわりに

本技術資料が水中の放射性Csの前処理をする技術者や研究者にとって有用な情報になれば、幸いである。

本技術資料では、水中の放射性Csのモニタリング、前処理に係わる多数の研究者・技術者の現時点での最新の知見を取りまとめた。執筆にあたり、環境水等の放射性セシウムモニタリングコンソーシアム 技術資料改定WGのメンバーおよびレビューを頂いた皆様には、多大なご尽力を頂いた。

また、精度評価試験に関する共通試料の準備においては、農研機構東北農業研究センターの皆様にも多大なご協力を頂いた。

さらに、7.5節の精度評価試験は、コンソーシアム予算に加えて、JSPS 科研費(16H01791)、クリタ水・環境科学振興財団(16K004)等の助成を受けたものである。

ここに記して謝意を表す。

本技術資料が水中の放射性Csの前処理をする技術者や研究者にとって有用な情報になれば、幸いである。

・技術資料改定WG

申 文浩 福島大学 食農学類 准教授

保高徹生 産業技術総合研究所 地質調査総合センター グループ長

谷口圭輔 筑波大学 アイソトープ環境動態研究センター 研究員

辻 英樹 国立環境研究所 福島支部 主任研究員

栗原モモ 量子科学技術研究開発機構 学振特別研究員

久保田富次郎 農業・食品産業技術総合研究機構 ユニット長(2.3節)

塚田祥文 福島大学 環境放射能研究所 教授(2.4節)

帰山 秀樹 水産研究・教育機構 水産資源研究所 グループ長(2.5節)

中西貴宏 日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 研究副主幹(p.28)

・監修:環境水等の放射性セシウムモニタリングコンソーシアム

・発行者:国立研究開発法人 産業技術総合研究所

# Technical Report

## A Comparison of the Radio Caesium Pretreatment and analytical methods in Environmental Water (2nd edition)

February 2021

Radioactive Caesium Monitoring Consortium for Environmental water  
Technical Report Revision WG