

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

本技術資料は、主に以下の章から構成される。

第2章 水中の放射性セシウムの存在形態と濃度レベル	5
(既往の知見のレビュー)	
第3章 採水・保管方法	21
(サンプリング方法と注意点)	
第4章 目的・濃度レベルに応じた測定方法の考え方	25
(目的に応じた前処理手法)	
第5章 全量測定	32
第6章 固液分離法および懸濁態放射性Cs測定法	39
(懸濁態放射性セシウムのモニタリング)	
第7章 溶存態放射性Csの濃縮・測定法	74
(溶存態放射性セシウムのモニタリング)	
第8章 おわりに	130

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。

東京電力福島第一原子力発電所の事故後、国を始め、多くの大学、研究所及び自治体などにより水中の放射性セシウムのモニタリングが継続的に実施され、現在も継続している。福島県内における水中の溶存態および懸濁態の放射性セシウム濃度は、福島原発事故当初は高かったものの、現在（2019年7月）、多くの地域において平水時では0.001Bq/L未満から0.1Bq/Lオーダーとなり、福島原発事故当初と比較して大幅に低下している。そのため、その濃度はゲルマニウム半導体検出器による43200秒（12時間）にわたる直接分析によっても、定量下限値未満となるケースが多い。

また、このような水中の放射性セシウムには、主に溶存態と懸濁態が存在し、環境中での挙動が大きく異なることから、これらを分離した測定は国際的にも一般的である。しかしながら、放射能測定シリーズではろ過について記載がなく、国際的なデータの整合性の観点から溶存態と懸濁態を分離したデータ取得は重要である。

このような水中の放射性セシウムを存在形態別に測定するためには、固液分離及び濃縮の作業が必要となる。この固液分離や濃縮については様々な方法があるが、異なる方法間の精度評価が実施されておらず、また同一方法でも機関により手順等に相違があるなどの課題があった。これらの課題に対しては、産業技術総合研究所が中心となり、2015年に技術資料「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」を取りまとめ公表した。

本資料は、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。水中の放射性セシウムのモニタリングに関わる方々に有用な情報になれば幸いである。

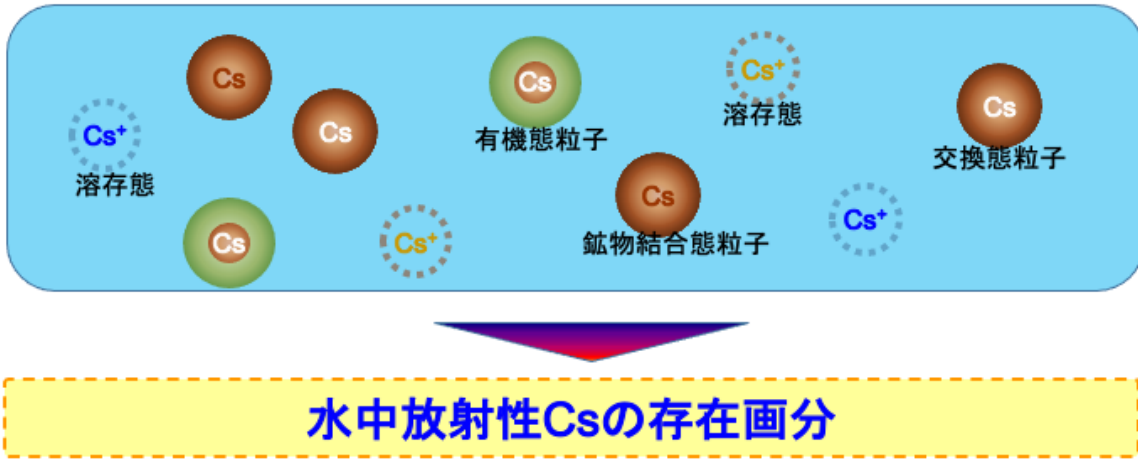
第2章

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

本章では、水中の放射性セシウムの存在形態および濃度レベルに関する基本的な情報を提供するため、河川、貯水池、沿岸における既往文献のレビューを行った。

- 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。



環境水中における放射性セシウム(Cs)の存在形態は主に溶存態と懸濁態に分かれる。

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ている(懸濁態放射性Csは、操作定義的には、前述したフィルター上に捕捉されるものを指すことが多い)。

溶存態放射性Csは、イオン態が主の存在形態であるが、分析法の定義上孔径0.45 μ mのフィルター通過分を溶存態と分類することが多く、孔径0.45 μ m以下のコロイド態や溶存有機物付着態もこの中に含まれる(一般に、孔径0.45 μ mのフィルター通過成分を溶存態と定義することが多いが、孔径1.0 μ mや0.025 μ mのフィルターを通過する成分を溶存態と定義する場合もある)。



環境水中のCsは、溶存態と懸濁態ではその挙動が大きく異なる。溶存態Csは、農作物に吸収されやすいという特徴がある。一方、懸濁態Csの多くは植物等には吸収されにくい、出水に伴って大規模に移動する。

そのため、水中の放射性Cs濃度の定量には、その目的に応じて、全濃度分析と、溶存態・懸濁態を分離した存在状態毎の分析を行う必要がある。

例えば、環境中の放射性Csの農作物への移行の程度を評価するためには、土壌中の放射性Cs濃度だけでなく、農業用水の溶存態放射性Cs濃度のデータが必要である。

長期的なCsの環境動態予測等を行うためには、溶存態Csと懸濁態Csのそれぞれの形態濃度が必要である。

水道水の放射性物質の管理目標値(^{137}Cs と ^{134}Cs の合計値: 10Bq/L)への適合を確認することが目的の場合などは、全濃度分析値(懸濁態濃度及び溶存態の合計値)を用いることとなる。

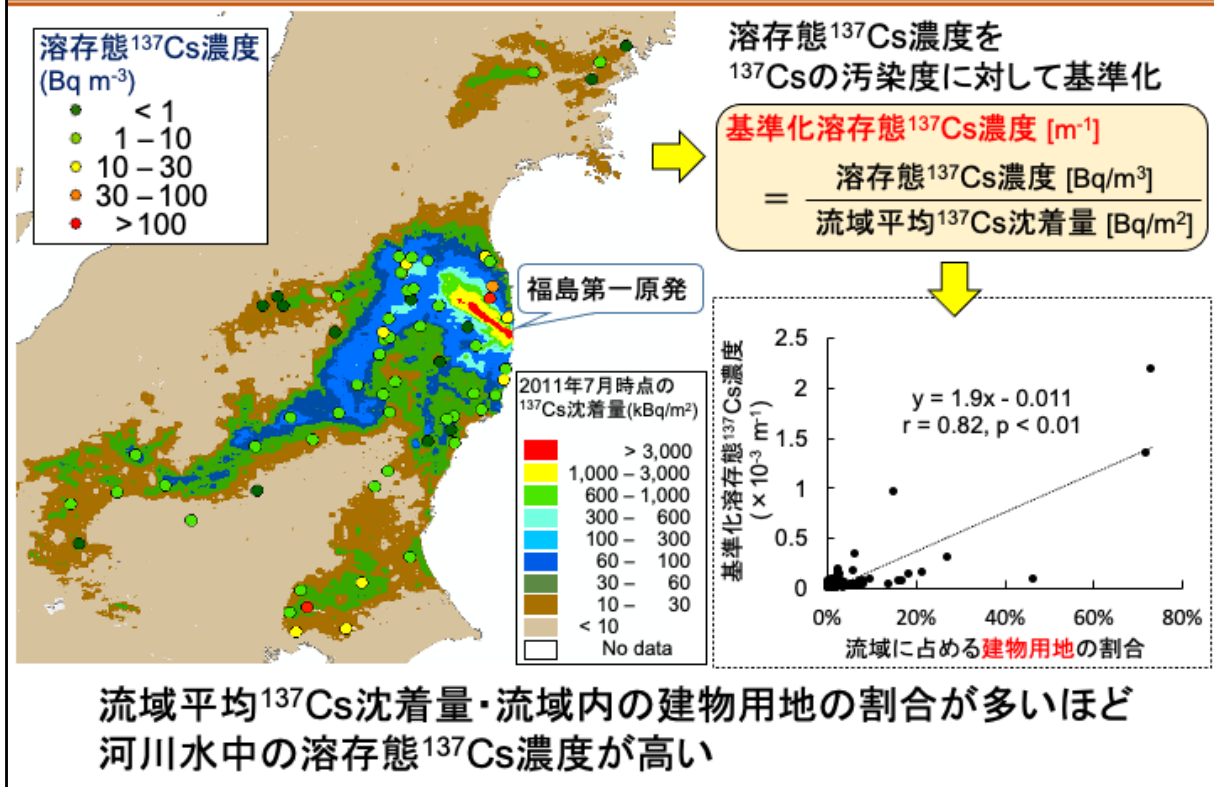
水中の懸濁態放射性Csおよび溶存態放射性Csの濃度測定のため具体的な濃縮方法については、6章および7章で詳述する。

第2.2節



河川

2.2節では、河川に係わるの放射性セシウムの存在形態と濃度レベルについて説明する。

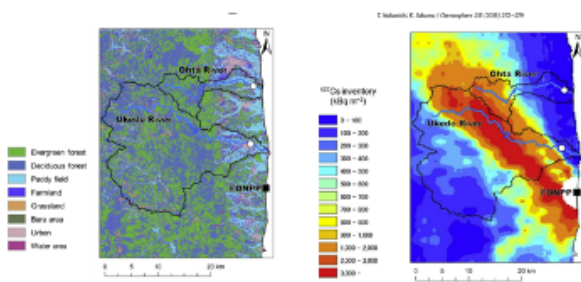


岩手県～千葉県における環境省 震災対応モニタリングの対象地点で、2017年8月～9月にて河川水中の溶存態¹³⁷Cs濃度をPBカートリッジ法を用い計測した。

基準化溶存態¹³⁷Cs濃度との回帰分析にあたっては、共存溶存物質・水質(pH,EC)・土地利用・土壌組成・地形影響を説明変数とした重回帰分析を行い、最もp値が低かった変数が建物用地の割合であった($p = 1.4 \times 10^{-5}$)。

2018年段階では、河川水中の溶存態の放射性セシウム濃度多くの地点で 1-10 mBq/Lと非常に低濃度であることがわかった。

Tsuji et. al. (2019) Science of the Total Environment, 697, 134093 より引用。



○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¹³⁷Cs濃度の測定
 ○溶存態¹³⁷Cs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 ¹³⁷Cs concentration in river water at highly contaminated forest watershed of ¹³⁷Cs .
 Nakanishi et al.,(2019)Chemospher 272-279

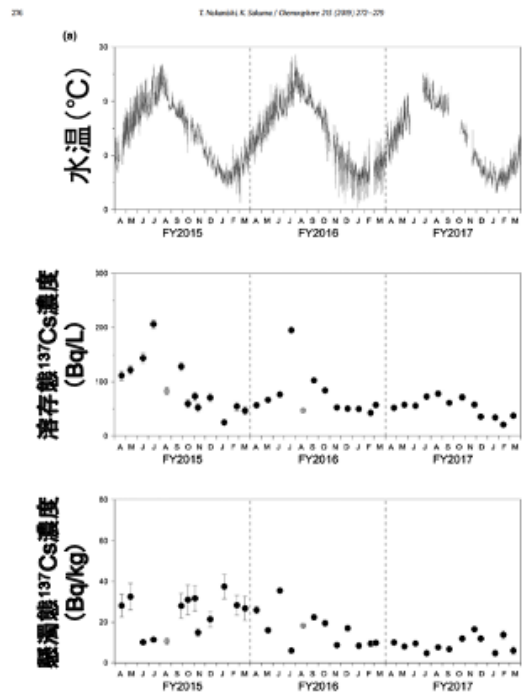
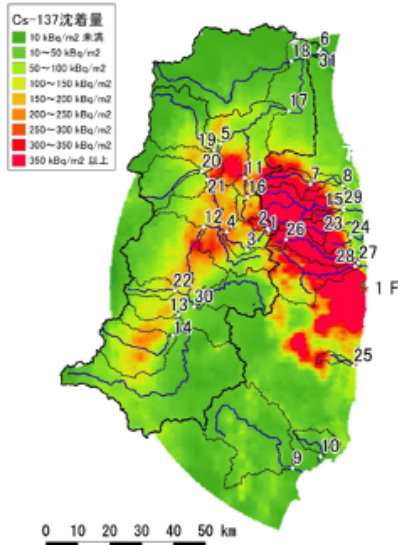


Fig. 8. Temporal variations in (a) water temperature, (b) dissolved ¹³⁷Cs concentration and (c) particulate ¹³⁷Cs concentration at Ohma River. Gray circles in (b) and (c) represent the sample collected under high flow condition. Note that there are some periods lacking water temperature measurements.

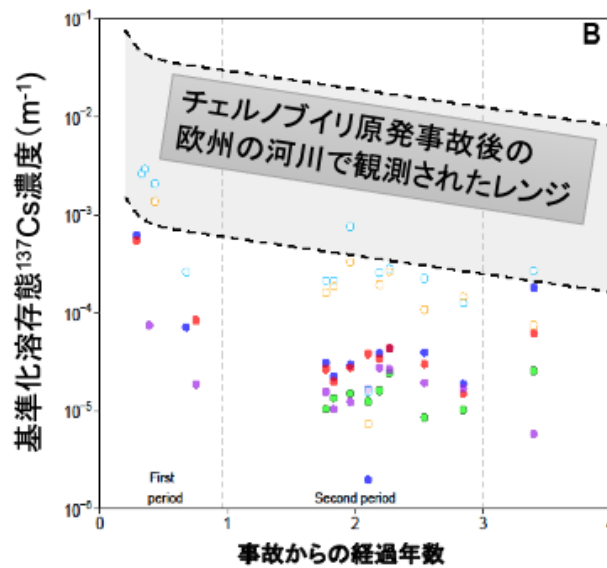
流域に高線量区域を含む太田川、請戸川において、形態別の¹³⁷Cs濃度を測定した。

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

Nakanishi et al. (2019) Chemosphere, 215, 272–279より引用



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	

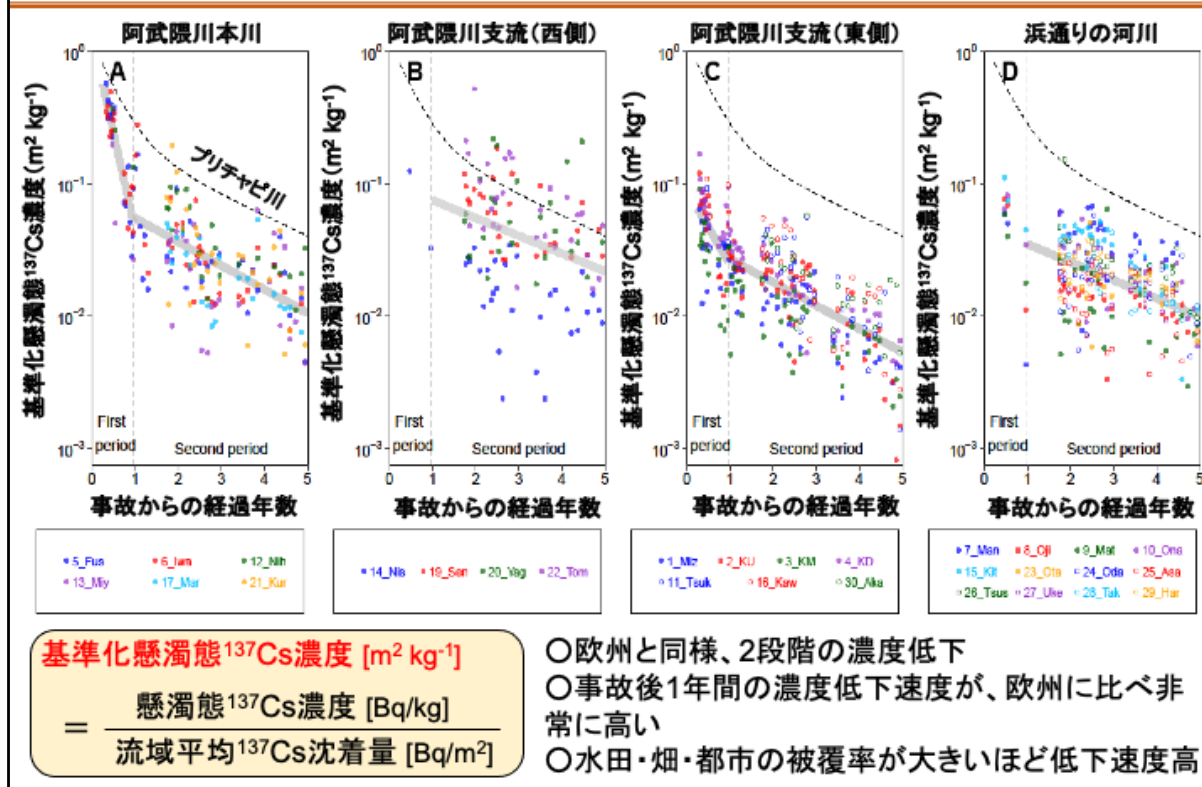
筑波大学・福島県環境創造センターが実施している形態別放射性セシウム濃度の長期モニタリングの結果から、河川における放射性セシウム濃度の長期的な変動の特徴を述べる。

阿武隈川水系と福島県浜通の河川の計30地点で、形態別の放射性Cs濃度を測定した。このうち6地点は、2011年6月からの長期観測地点である。

事故後4年間の、阿武隈水系の6つの観測点における基準化溶存態 ^{137}Cs 濃度 (Bq L⁻¹ /Bq m⁻²)の時間変化を示す。(濃縮方法はAMP法)

チェルノブイリ原子力発電所事故後の欧州の河川に比べ、最も低いレベルかそれより1~2桁低い値で推移していることがわかる。

Taniguchi et al. (2019) Environmental Science and Technology, 53(21), 12339-12347 より引用(グラフを一部改変)



事故後5年間の、基準化懸濁態 ^{137}Cs 濃度の経時変化を示す。(浮遊砂サンプリング法で捕集されたもの。)

比較のため、グラフにはチェルノブイリ原発事故後のプリチャピ川の基準化懸濁態 ^{137}Cs 濃度の低下傾向を点線で記載した。

事故後1年間に急激な濃度低下が見られ、2年目以降も緩やかな濃度低下が続いている。阿武隈川本川のグラフに見られるように、事故直後1年間の濃度低下速度が、プリチャピ川と比べ著しく

高かった。この傾向は、流域の土地利用別被覆率において、水田・畑・都市の割合が高い河川ほど顕著に認められた。

Taniguchi et al. (2019) Environmental Science and Technology, 53(21), 12339–12347 より引用(グラフを一部改変)

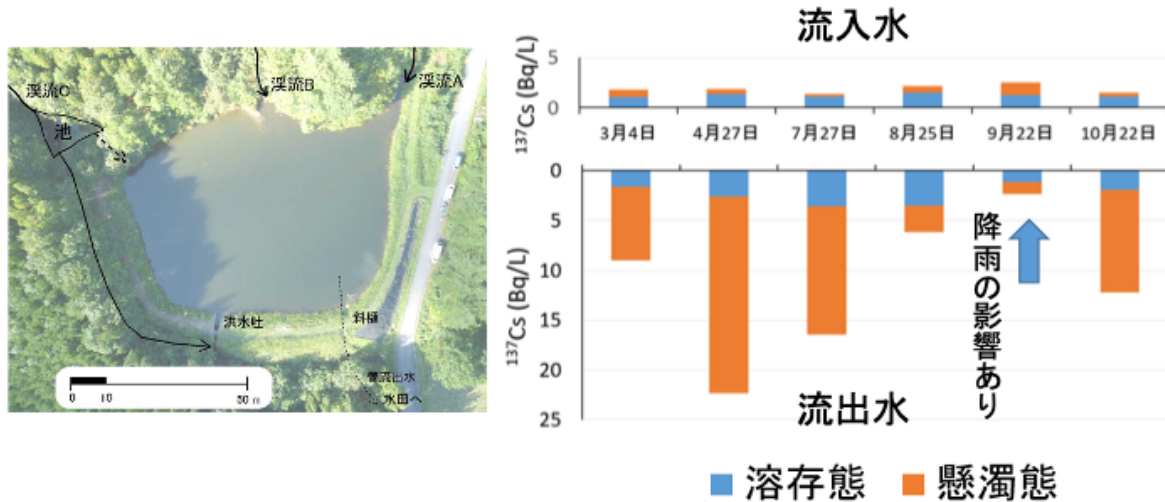
第2.3節



貯水池

2.3節では、貯水池に係わるの放射性セシウムの存在形態と濃度レベルについて説明する。

帰還困難区域内のため池で、流入・流出水に含まれる ^{137}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}Cs の溶出ならびに流出の影響である。



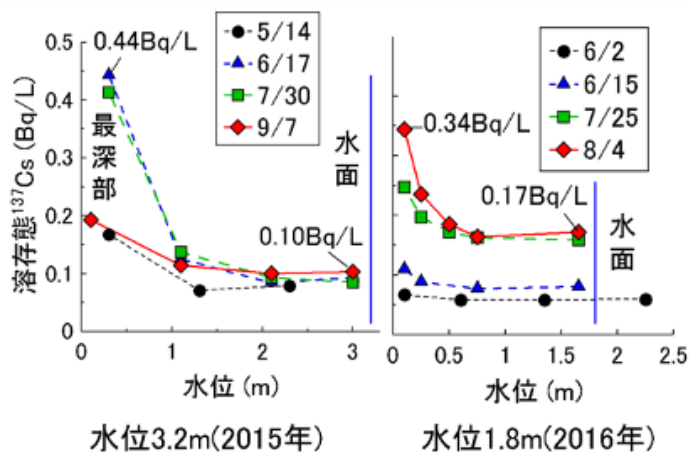
ため池の流入水と流出水中の ^{137}Cs 濃度(2016年)

水位を低く管理したため池(大熊町)において、ため池への流入水と流出水に含まれる、 ^{137}Cs 濃度を形態別に調べた結果、降雨時を除くと、流出水に含まれる ^{137}Cs は、懸濁態で流入水の28倍(平均)、溶存態で2.1倍(同)であった。したがって、明らかにため池に蓄積した ^{137}Cs の流出が生じている。

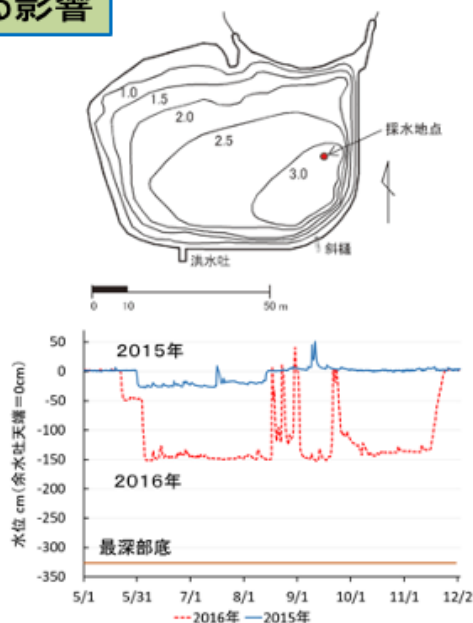
また、原発被災地では、ため池の除染作業が進められているが、高い放射性Csが蓄積した底質の除去は、効果が大きいことが推察される。

久保田富次郎ほか, 農村工学研究所技報, 217, 85-100, 2015 より引用(ため池の写真)

水位管理が溶存態¹³⁷Csの動態に与える影響



溶存態¹³⁷Csの鉛直分布



ため池の水位管理状況

ため池の水位管理が溶存態¹³⁷Cs濃度の鉛直分布に与える影響を調べるため、阿武隈山地の帰還困難区域に立地する同じたため池において、異なる年度で管理水位を変えて得られた溶存態¹³⁷Cs濃度の鉛直分布を示す。

その結果、管理水位を満水状態の3.2mで管理した場合、水面近傍の溶存態¹³⁷Cs濃度は0.10Bq/Lであったが、水位を1.8mで管理した場合、水面近傍の溶存態¹³⁷Cs濃度は、0.17Bq/Lと高くなった。また、どちらの場合も鉛直分布をみると夏季の水温が上昇する時期の底層において溶存態¹³⁷Cs濃度がより高くなっていることがわかった。

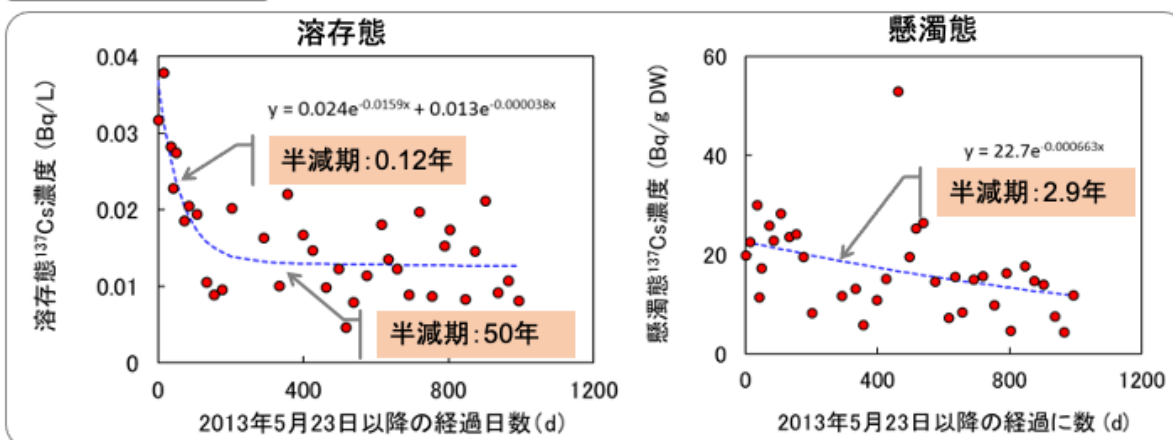
久保田富次郎ほか, 農村工学研究所技報, 217, 85-100, 2015 より引用(ため池の図)

第2.4節

農業用水

2.4節では、貯水池に係わるの放射性セシウムの存在形態と濃度レベルについて説明する。

伊達市小国の例



2013年5月から8月における懸濁態中¹³⁷Cs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

2013年から約3年にわたり調査した伊達市小国における灌漑水の溶存態と懸濁態¹³⁷Cs放射性濃度の経時変化を示す。

溶存態¹³⁷Cs濃度は、調査を開始した2013年初期は比較的速やかに減少したが、その後の減少率は緩慢であった。一方で、懸濁態¹³⁷Cs濃度は速やかに減少していた。

懸濁態¹³⁷Csの95%以上が強固結合画分として存在し、懸濁態放射性Csからイネへの移行が限定的であることが明らかになった。

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

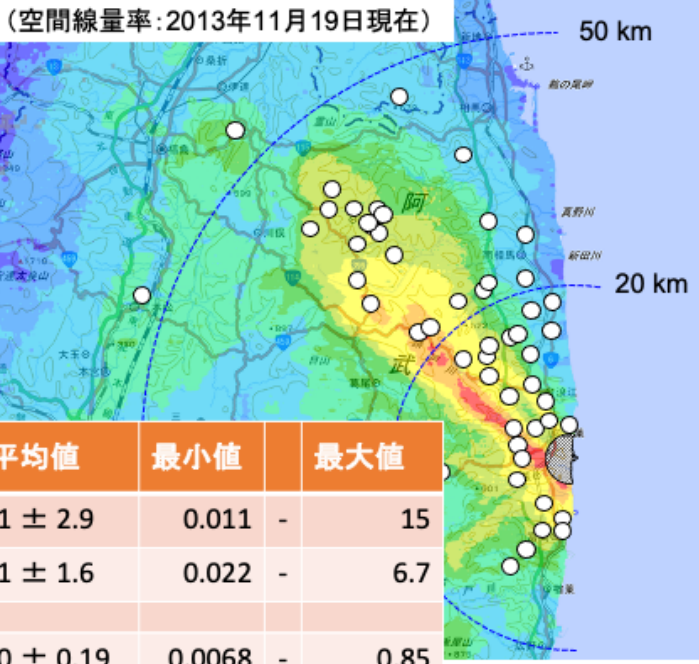


表 農業用水の濃度(単位:Bq/L)

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

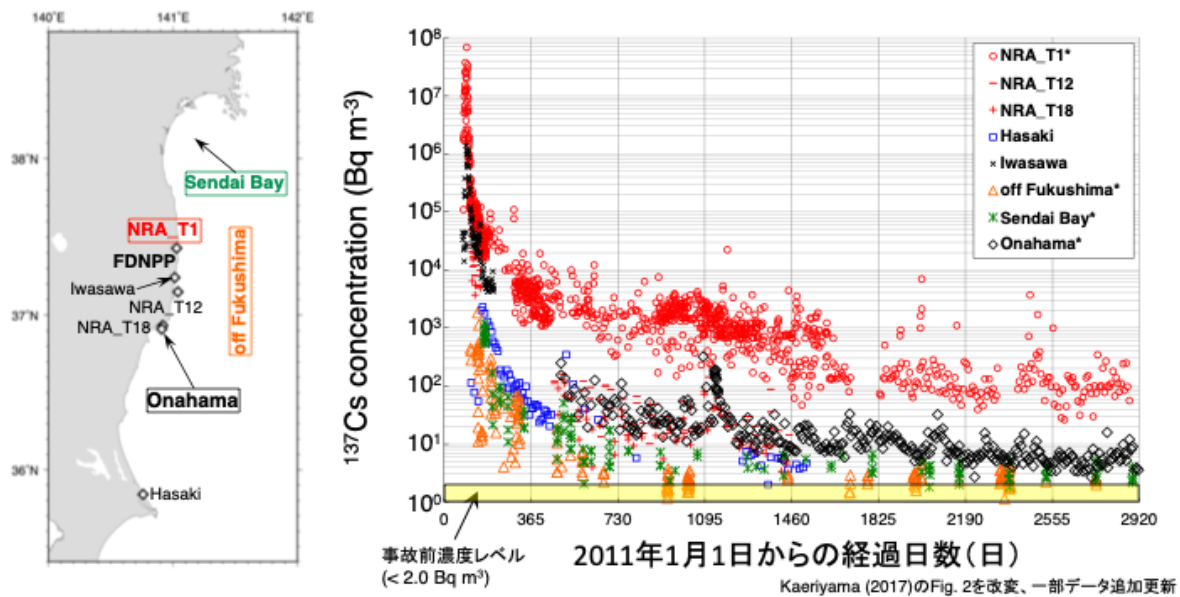
懸濁態放射性セシウムは直接水稻の茎や根から吸収され難いものであり、溶存態放射性セシウムは茎や根を通じて移行しやすいと言われているが、用水中の放射性セシウム濃度は、懸濁物質(SS)の移動が多い降雨時に高くなり、ほとんど懸濁態放射性セシウムとして存在する。

福島原発事故後、土壌中の放射性セシウム濃度と作物への移行係数の解析や農業用水中の放射性セシウムの水稻への影響分析など、さまざまな研究活動が行われ、その成果に基づくカリウム施用による放射性セシウム吸収抑制対策が実施された結果、基準値を超える作物の割合は減少した。

第2.5節

沿岸

2.5節では、沿岸に係わるの放射性セシウムの存在形態と濃度レベルについて説明する。



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

溶存態放射性セシウム: Kaeriyama (2017)を基に一部データを更新

- ・近傍海域(T1, T12, T18, およびIwasawa)では事故直後の2011年4月に溶存態¹³⁷Cs濃度が最大で 10^8 Bq m⁻³まで上昇したが、半年ほどで濃度が数桁低下。
- ・福島県沖では南向きの流れが卓越するため、福島第一原発の北部よりも南部にて¹³⁷Cs濃度が高い傾向が続く。
- ・東西方向への海水の輸送は限定的であるため沖合の¹³⁷Cs濃度は沿岸部に比べ常に低く、事故から3年目には事故前レベル(~ 2 Bq m⁻³)まで低下。
- ・2018年においても、¹³⁷Cs濃度は福島第一原発近傍および南部沿岸で事故前に比べて高い濃度で推移しており、モニタリングの継続が必要。

懸濁態放射性セシウム: 河川を經由し海洋へ輸送される懸濁態放射性セシウムの挙動 (Kakehi et al., 2016; Takata et al., 2015)。

- ・河川水中では放射性セシウムの多くが懸濁態として存在するのに対し、塩分が30を超えるとその存在割合は著しく低下し、多くの場合20%以下である。
- ・河川懸濁物の多くが河口域に沈積することに加えて、塩分の増加に伴い懸濁態放射性セシウムの30~40%が脱離するためと考えられる。
- ・ただし、荒天時等に一時的に懸濁態放射性セシウムの存在割合が増加する場面がある。このため、沿岸水の溶存態セシウムの分析時は、事前に試料水をろ過することが強く推奨される。

第3章

採水・保管方法

- 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¹⁾。
- 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る。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²⁾自動採水器等の間欠採取装置の操作手順はJIS K 0094³⁾等を参考にされたい。



橋の上からの採水

引用文献

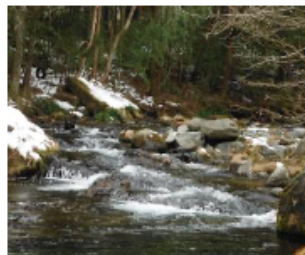
1. 文部科学省 放射能測定法シリーズ16 環境試料採取法
2. 環境省 陸水モニタリング手引書
(https://www.env.go.jp/air/acidrain/man/land_water/index.html)
3. 日本工業規格, JIS. K. 0094, 工業用水・工業排水の試料採取方法

- 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¹⁾。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²⁾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³⁾。

引用文献

1. AXEL 耐薬品性一覧表 https://axel.as-1.co.jp/contents/ks/cr_list
2. 田村昭典, 西脇順子, 軽部重太郎 (2013) 茨城県南部土壌のセシウム吸着特性, 農業農村工学会論文集 81(6), 595-600
3. 辻英樹, 武地誠一, 尾崎 宏和, 錦織 達啓, 久保田 富次郎, 林 誠二 (2020) 環境水の保管温度・期間が溶存態 ^{137}Cs 濃度の変動に及ぼす影響, RADIOISOTOPES, 印刷中

- 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の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¹⁾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²⁾可能性がある。



平水時



出水時

引用文献

1. Tsuji H., Nishikiori T., Yasutaka T., Watanabe M., Ito S., Hayashi S. (2016) Behavior of Dissolved Radiocesium in River Water in a Forested Watershed in Fukushima Prefecture, *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 121(10), 2588-2599.

2. Nagao, S., M. Kanamori, S. Ochiai, S. Tomihara, K. Fukushi, and M. Yamamoto (2013), Export of ¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs in the Fukushima river systems at heavy rains by Typhoon Roke in September 2011, *Biogeosci. Discuss.*, 10(2), 2767-2790.

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。

環境水中の放射性セシウムのモニタリングの測定濃度レベルは、その目的によって異なる。

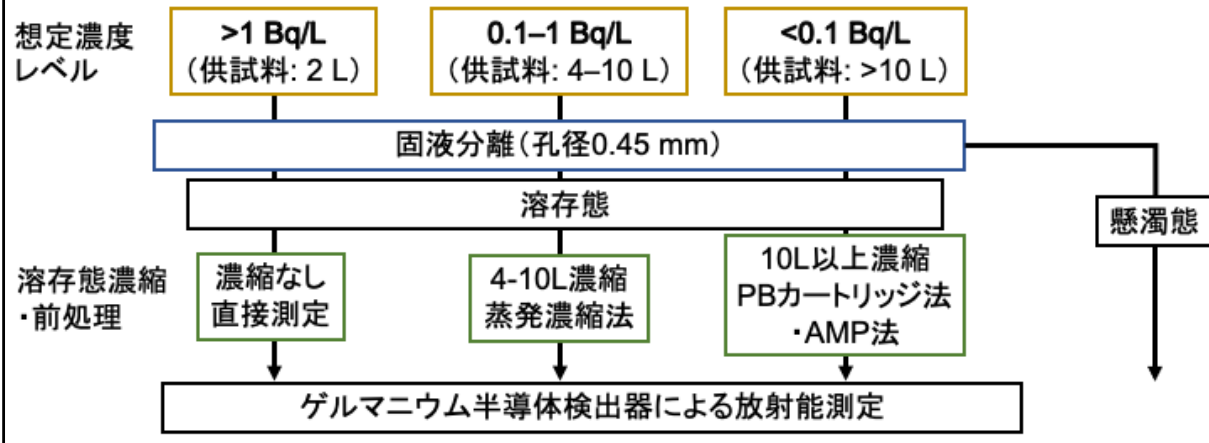
例えば、安全な飲料水の提供を目的にする場合には、飲料水としての摂取を想定し、基準の10 Bq/Lの超過の有無を確認する必要がある。この場合、定量下限値は基準の1/10である1Bq/Lとなる。

また、食の安全や水環境の保全のための生物移行・濃縮を考慮したモニタリングを目的とする場合には、生物移行・濃縮を考慮する必要がある。例えば、灌漑用水経由の米への移行や、河川水経由の川魚への移行等の経路を想定した場合、求められる定量加減は0.01~0.1 Bq/Lレベルとなる。

さらに、水環境におけるCsの動態研究を目的とした場合には、懸濁態・溶存態に分離および、(N.D.では評価ができないため)濃度を検出させる必要がある。この場合、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



溶存態放射性Cs濃度の測定にあたり、幅広い濃度レベルの試料群を同時期に取り扱う場合は、以下の観点から、推測されるCs濃度レベルに応じて前処理及び測定方法を選別するという考え方がある。

1. 前処理と測定にかかる時間とコスト

所有するGe半導体検出器のマシントイムを台数・検出限界等から把握し、前処理と測定にかかる時間とコストから、濃度レベルに応じて測定方法(溶存態放射性セシウムの濃縮・前処理方法も含めて)を選択する。

2. 相互汚染の防止

Cs濃度レベルが2桁以上異なる試料については、高Cs濃度試料による低Cs濃度試料の汚染が懸念されるため、可能であれば処理系統を分ける。

3. 測定試料の再利用

比較的高Cs濃度の試料については、他核種等の分析に再利用する可能性を考え、可能な限り元の状態を保つ。

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

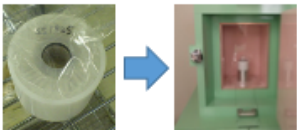
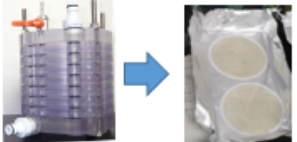
測定時間(秒)	検出限界(Bq/kg)	測定時間(秒)	検出限界(Bq/kg)
1,000	0.85	86,400	0.059
3,600	0.40	150,000	0.042
5,000	0.32	300,000	0.028
10,000	0.21	500,000	0.021
43,200	0.09	1,000,000	0.014

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

準備された試料は、ゲルマニウム半導体検出器を用いて、放射能核種を分析し以下の式で元の濃度に計算する。




水中Cs濃度(Bq/kg) = 分析結果(Bq/kg) × 分析時の重量(kg) / 濃縮前の水量(kg)

放射性Csの測定時間は、検出器の種類によってことなるが、ゲルマニウム半導体検出器(Canberra製、GC2520-7500SL、CGGC4020-7500SL)、2Lマリネリ容器を用いて測定した場合の検出限界と予想時間を表に示す。

前処理手法	使用するフィルター孔径	特徴
吸引・加圧ろ過法 	1 μ m, 0.45 μ m	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。
カートリッジフィルタ法 	1 μ m	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。
積層型フィルター法 	0.45 μ m	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。

前のページで少し記載したとおり、溶存態の放射性セシウムの濃縮・前処理法は様々な方法がある。

それぞれの手法により、得意とする試料量や前処理時間、操作性等が異なるため、目的に応じて使い分けることが重要である。

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

前のページで少し記載したとおり、溶存態の放射性セシウムの濃縮・前処理法は様々な方法がある。

それぞれの手法により、得意とする試料量や前処理時間、操作性等が異なるため、目的に応じて使い分けることが重要である。

手法名 (実施場所)		固液分離方法		
		吸引・加圧ろ過法 (ラボ・現地) ^{注1} 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) ^{注2}
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 ^{注3} 法 (ラボ)	○(ろ過と濃縮は別 工程)	実績なし	実績なし
	PB ^{注4} 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

懸濁態放射性Csの前処理は、①固液分離、懸濁態放射性Csの測定およびろ液の溶存態放射性Csの測定への利用が可能な方法、②懸濁物質の大量収集を主目的とするが、ろ液の溶存態放射性Cs(濃縮)測定への利用が可能な方法に分類される。

表は、固液分離法(懸濁体放射性セシウムの回収法)と溶存体放射性セシウムの濃縮法に関して組み合わせを示したものである。

それぞれ用いるフィルターの孔径や材質等により、回収できる懸濁物質の粒径、通水速度、回収可能懸濁物質量が異なるため、それぞれの目的に応じた選択が必要である。

各手法の選択に参考になるように、研究機関による実績、一本化など、各手法間の相性を表に示す。

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。

放射性 Cs 濃度を測定する際に、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。この場合、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。

- 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。

ここでは濃縮せずに、測定する資機材を説明するので、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。

放射性Cs濃度を測定する際に、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。この場合、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。



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

(1) コンタミが起きない場所を選定し、測定試料、マリネリ容器、内袋、外袋、手袋、蒸留水、ガラス棒、はかりなどを準備する。

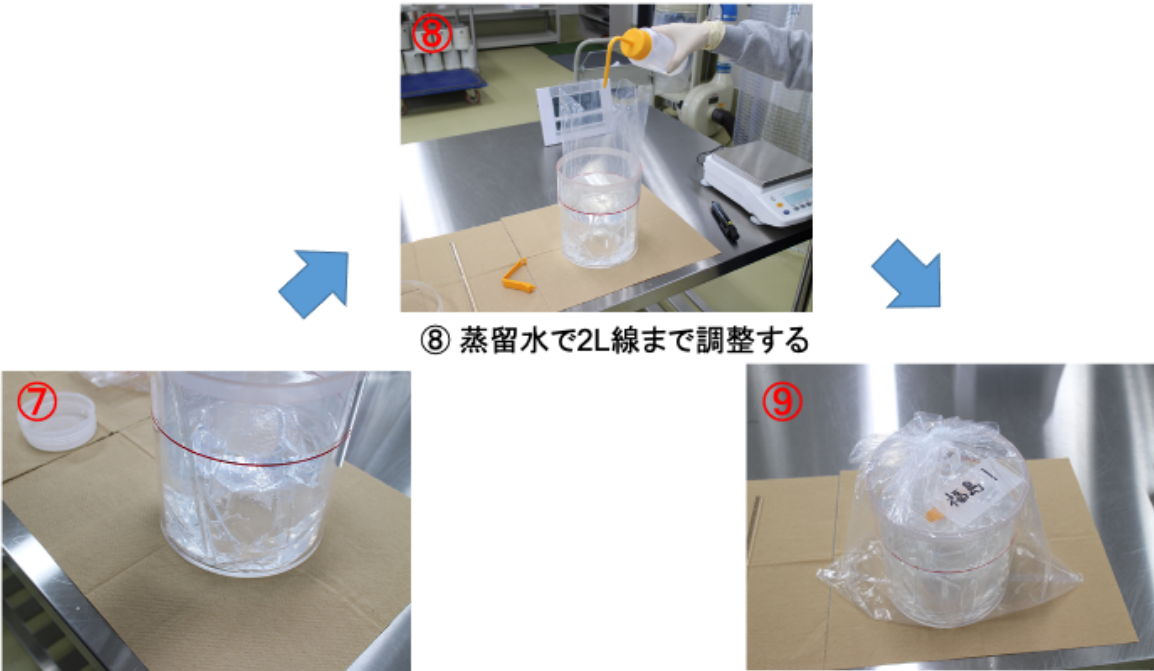
(2) マリネリ容器のコンタミを防ぐために、マリネリ用の内袋を裏返す。

(3) 内袋とマリネリ容器の間になるべく空気が入らないように注意しながら内袋をマリネリに入れる。

(4) 冷蔵保管されていた試料は結露するため、マリネリ容器に入れる前に常温に戻して、ビーカーやポリ容器の試料を十分に混合した後、マリネリ容器に入れる。

(5) マリネリ容器と内袋の隙間に空気が入っているか確認する。

(6) マリネリ容器と内袋の隙間に空気が入っている場合は、ガラス棒などを用いて、隙間の空気を減らす。



⑦ 徐々に隙間を減らす

⑧ 蒸留水で2L線まで調整する

⑨ 蓋を閉め試料とする

(7) ガラス棒などを用いてマリネリ容器の底の内袋を少しずつ押し、徐々に隙間を減らすことができる。

(8) 量が2L以下の場合は、蒸留水を加えて、マリネリ容器内の試料を2 Lまでメスアップする。

(9) マリネリ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。

- ❑ 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。

飲料水、水道水のような試料を測定する際には、固液分離が必要としないことから、全量を測定する。

震災直後など、緊急時において、行政モニタリングとして、濃度レベルの確認ができる。

試料の濁度が高い場合、マリネリ容器の中での懸濁物質の沈降または、有機物のような軽い懸濁物質が表層に浮くなど、試料によっては放射性 Cs 濃度を過大または過小評価になる可能性がある。

この場合、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。

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

6章では、水中の懸濁態放射性Csの回収およびモニタリング手法について説明する。

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。

6.1節では、水中の懸濁態放射性Csの回収する吸引・ろ過法について説明する。
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、「4.2ろ過法」の名称で説明されている。

- 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。

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り、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濃度を測定すれば、水中の懸濁態放射性Cs濃度を求めることができる。

加圧式または吸引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、カートリッジフィルター(6.3.で記述する)など様々である。

本節では、試料を実験室に持ち帰り、メンブレンフィルターやろ紙を用いてろ過する場合の前処理方法について述べる。



- ・ 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

本方法に使用する資機材の例を示す。

(1) 共通資機材

フィルター

ろ液回収容器(蓋付きバケツなど)

蒸留水

U8容器、マリネリ容器

はかり

ピンセット(先尖りではないもの)

手袋等

(2) 吸引式

吸引式ろ過器

ろ過瓶またはろ過鐘

吸引ポンプまたは真空ポンプ

(3) 加圧式

加圧式ろ過器

コンプレッサー

スターラー

回転子

吸引・加圧ろ過 操作手順(吸引式の概要)

6.1

吸引・加圧ろ過法

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に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。

本手順は、吸引式ろ過器(Advantec製、KS-47、KS-90)を用いたものである。

- (1) 減圧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。減圧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に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通常に戻し、ろ液を取り出しながら、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。
- (8) ろ過が完了したらピンセットでフィルターを取り出す。

吸引・加圧ろ過 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パルプを少し開けて試料をインラインホルダー側にする。
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パルプを少し開けてチューブ内の空気を抜く。
7. タンクのパルプを全開にして、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、すべてのパルプを閉める。
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。

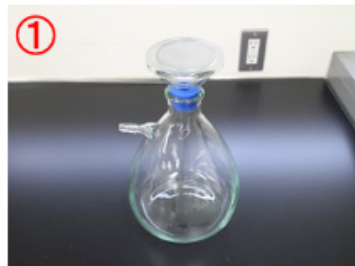
本手順は、加圧式ろ過器(3M製, 900DSA-P1)を用いたものである。

6.1

吸引・加圧ろ過法

吸引・加圧ろ過 操作手順(吸引式の画像付)

6.1 吸引・加圧ろ過法



① ロートをろ過瓶に装着する



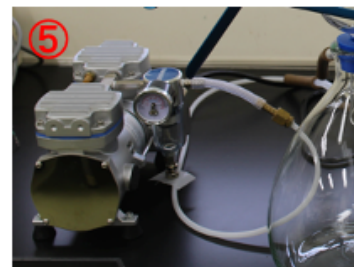
② フィルターを装着し固定する



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

- (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。
- (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。フィルターを通過する流量を均等にするには難しいので毎回圧力を固定してろ過する。

吸引・加圧ろ過 操作手順(吸引式の画像付)

6.1 吸引・加圧ろ過法



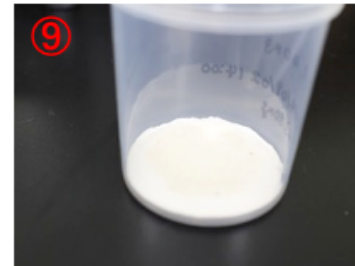
⑥ 試料を追加する



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

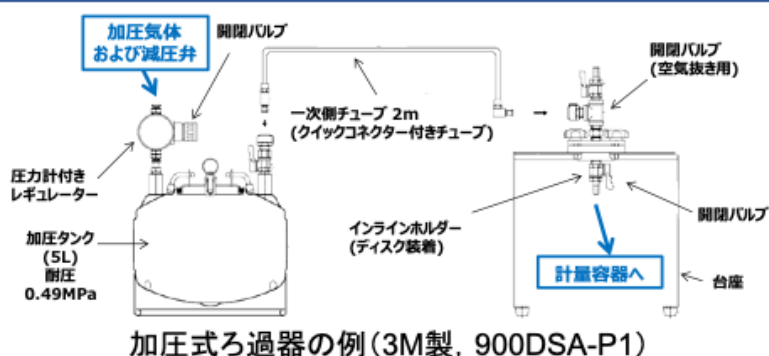
- (6)ろ過器上段の受け皿の試料量が半分以下になったら、試料を追加し、ろ過瓶の中に試料が多くなれば、吸引ポンプの電源を切り瓶の中の圧力を通常に戻す。
- (7)ろ過瓶からろ液試料を取り出す。
- (8)ろ過が完了したらピンセットでフィルターを取り出す。
- (9)47mmのろ紙の場合、そのままU8容器に入れて測定試料とする。

吸引・加圧ろ過 操作手順(加圧式の画像付)

6.1 吸引・加圧ろ過法



①フィルターの装着



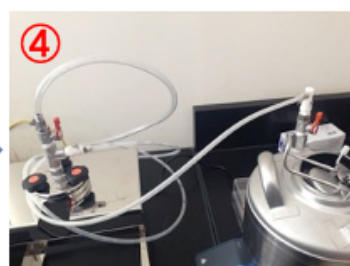
加圧式ろ過器の例(3M製, 900DSA-P1)



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

- (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する。
- (2) 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。
- (3) 回転子を加圧タンクに入れてスターラーの上に乗せる。
- (4) 加圧タンクとインラインホルダーを1次側チューブで接続する。

吸引・加圧ろ過 操作手順(加圧式の画像付)

6.1 吸引・加圧ろ過法



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

(5)コンプレッサーを加圧タンクに接続し、ろ液回収用の容器またはコンテナを準備する。

(6)加圧タンク内側にある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に入れて蓋を閉める。

(7)すべてのバルブが閉じていることを確認し、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、加圧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加圧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。

(8)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。

(9)加圧タンクのバルブを全開してから、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が一定にすることは難しいので毎回同じ圧力に設定する。

吸引・加圧ろ過 操作手順(加圧式の画像付)

6.1 吸引・加圧ろ過法



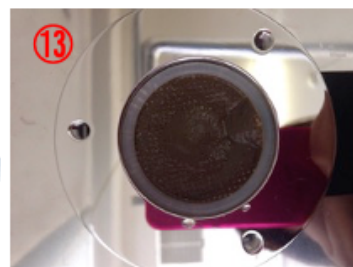
⑩ バルブを全開しろ過を開始する



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

- (10)バルブを全開しろ過を開始する。
- (11)1次側チューブに試料がないことを確認する。
- (12)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。
- (13)ろ過が完了したらピンセットでフィルターを取り出す。
- (14)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

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

ろ過したフィルターが直径47mmであればU8容器に直接入れ、直径47mm以外の場合、乾燥させてから均一になるようにはさみで約2mmになるように切断しU8容器に入れて測定試料とする。

準備された試料は、ゲルマニウム半導体検出器を用いて、放射能核種を分析し以下の式で元の水中の懸濁態放射性Cs濃度に換算する。

$$\text{水中の懸濁態放射性Cs濃度(Bq/kg)} = \frac{\text{分析結果(Bq/kg)} \times \text{分析時の重量 (kg)}}{\text{ろ過前の水量(kg)}}$$

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 μm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 μm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。

1. 固液分離の基準となるフィルターの孔径を例えば0.45μm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0.45μmでろ過すると良い。例えば、JIS K0102 14.1によると、SS濃度は孔径1 μmのガラス繊維ろ紙などを用いることとあることから、孔径1 μmのガラス繊維ろ紙を0.45μmのフィルターの前に設置することも考えられる。

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。直径47 mmのフィルターを用いると、直径90または142 mmのフィルターよりもろ過に時間を要するという欠点があるが、U8容器に直接入れることができるという利点もある。実験の目的や必要性に応じて、フィルターの直径を選択する。

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。ただし、Advantec製のKSシリーズは、これら2枚を重ねてろ過する場合、圧力が高くなると試料が漏れることがあるので注意が必要である。

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

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。

6.2節では、水中の懸濁態放射性Csの回収する「カートリッジフィルタ法」について説明する。

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、「**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。

カートリッジフィルタはろ過装置本体との脱着が容易なる過用多孔性物質であり、1個あたりの懸濁物質の回収容量が定性ろ紙に比べて大きいため、大量の水や高懸濁の試料水のろ過処理を行う際に有用である。

カートリッジフィルタは中心部を空洞、周縁部にろ材を持つ形状であることが多い。そのため、懸濁物質中の放射性Cs濃度を測る際に、標準線源による校正が行われた規定容器(U8容器・マリネリ容器等)内に懸濁物質を平面上に均質に充填することを目的に、カートリッジフィルタの分解・破碎の前処理が必要である。しかし一般的なカートリッジフィルタは、ろ過漏れを防ぐためろ材とカバーが強固に接着されており、その分解処理は容易ではない。

この毎回の分解・破碎処理の手間を省くため、線源が「ろ材部に分布している時」と「規定容器内に均質に分布している時」の比をジオメトリ補正係数としてあらかじめ同定しておくことで、処理済みのカートリッジフィルタを非破壊状態で検出器に供した際の検出値にジオメトリ補正係数を乗じて、真の懸濁物質中の放射性Cs濃度を算定することができる。

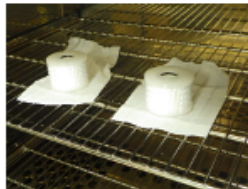
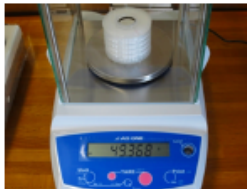
このようなジオメトリ補正係数が同定されたカートリッジフィルタの例として、本稿では「日本バイリーン製カートリッジフィルタ(RP13-011)」の使用方法(「迅速くん」に使用)について説明し、他のカートリッジフィルタを用いる場合との違いは注意書きにて捕捉する。

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

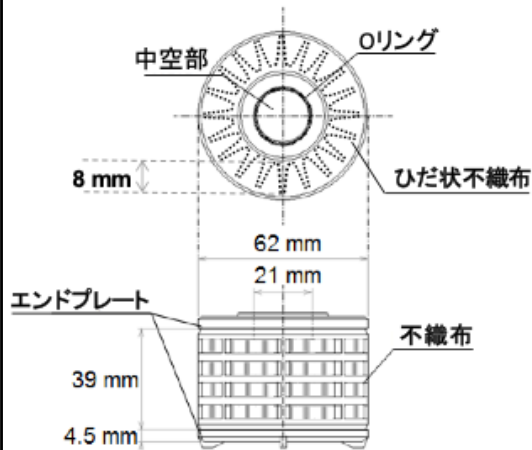
- ・ 重量計
- ・ 乾燥炉



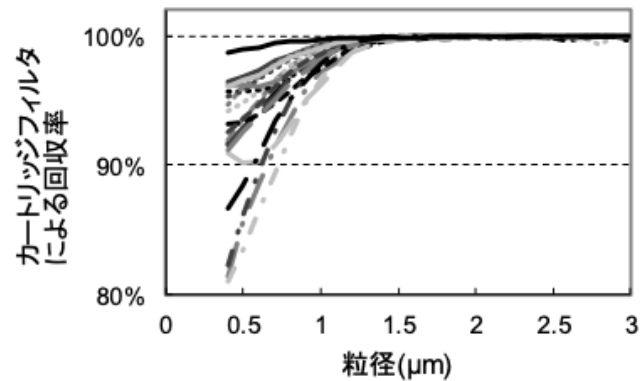
- ・ フィルタハウジング: ADVANTEC PSF-500Pなど。
- ・ 送液チューブ: 給水側・排水側合わせて1.5m以上が望ましい。ボトルに沈殿した懸濁物質を吸い上げるため、ポリ塩化ビニル製チューブ等の柔らかいチューブを用いると操作性が良い。
- ・ ストレーナ: 送水効率が低下しないよう、直径数mm～2cm程度の穴を持つものが良い。
- ・ ポンプ: Solinst Peristaltic Pump. Model 410など。
- ・ 電源: ポンプ性能に依存する。基本的にはAC12V。
- ・ 重量計: 供試水の懸濁物質量にもよるが、一般的には±1mg程度の精度が必要である。
- ・ 乾燥炉: 95～105°Cに設定可能な装置が望ましい。



Tsuji et al.(2015)より引用



カートリッジフィルターの構造



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

カートリッジフィルタ内にポリプロピレン製の不織布がプリーツ型に織り込まれている。円筒の中心部から外側へ通水することにより、懸濁物質をプリーツの谷部に収集する。

不織布孔径のメーカー保証値は1 μ mであり、1.0～1.1 μ mの粒子を96%以上、0.4 μ mの粒子も80%以上回収可能であることが確認されている。

※右図はJIS試験用粉体(JIS Z8901)をカートリッジフィルタに通水する試験を19回反復して行い、カートリッジフィルタを通過した水に含まれる粉体の粒度分布から各粒径範囲(0.4～0.5 μ m, 0.5～0.6 μ m...)の粉体の回収率を求めたものである。

1. 未使用のカートリッジフィルターを約95°C^(注1)で48時間程度乾燥し、重量測定^(注2)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^(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。
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^(注4)、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。

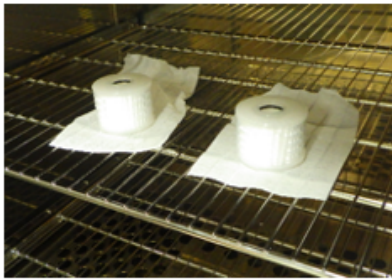
本手順は、産業技術総合研究所「水中の放射性セシウム回収システム「迅速くん」操作マニュアル」(2015年)、および技術資料「環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法」(2015年)の内容を一部改定して作成している。

(注1) RP13-011以外を用いる場合、フィルタの素材によっては変質によるろ過精度の変化を防ぐため乾燥温度・時間を変更する。

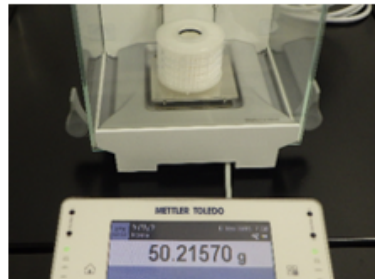
(注2) RP13-011の使用前乾燥重量は約50 g、通水後濡れた状態での重量は約100 gである。また回収容量は約1~10 gである(懸濁物質の性状による)。重量の測定精度は、懸濁物質の想定回収量に応じて定める。例えば懸濁物質濃度1 mg/Lの水を20 L処理する場合、懸濁物質の回収重量は20 mgであることから、±1 mg未満の精度が必要である。重量データは本体に直接記載するか、個々のカートリッジフィルターに番号を振り、データシートとの照合によって管理する。

(注3) 円筒の内側から外側へ通水する向きにハウジングをセットする。ADVANTEC PSF-500Pを用いる場合、OUTが上流側、INが下流側になるため注意が必要である。

(注4) 流量計から通水量を測定する場合は、加えた蒸留水の量を別途測定する必要がある。



① カートリッジフィルターをオープンで乾燥する。



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。



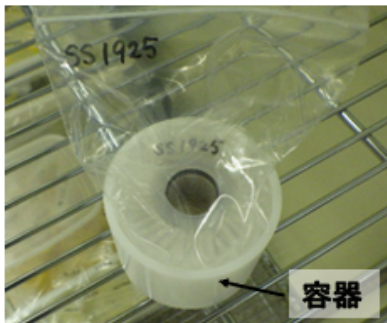
③ カートリッジフィルターをハウジングに装着し、通水を開始する。

(1) カートリッジフィルタをオープンに置き、乾燥する。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ほうが良い(写真)。

(2) オープンから取り出したカートリッジフィルタをデシケータで30分～1時間程度冷やしてから、電子天秤を用いて1 mg未満の精度で乾燥重量を測定する(写真)。

(3) カートリッジフィルタ中央部のOリングをハウジングの突起部に押し込み、フィルタハウジングに装着する(写真)。ハウジングの蓋に付属しているOリング等のずれによる水漏れがないか入念に確認する。

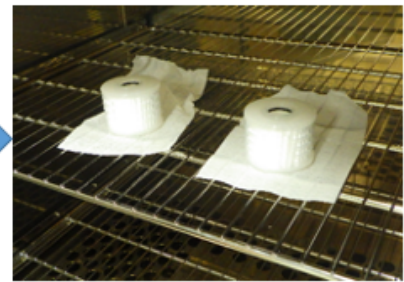
(4) タンク内の水の重量を予め測定し、給水チューブの先端をサンプル水が入った容器の底につけ、攪拌したり蒸留水を加えたりすることで容器内の懸濁物質を可能な限り吸い上げる(写真)。



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

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

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

懸濁物質を回収したカートリッジフィルタ検体は、コンタミネーションを防ぐためビニール袋等に梱包して保存し、重量測定後、ゲルマニウム半導体検出器等の検出部の形状に適した容器(写真、内径62 mm, 厚さ3.5 mm, 高さ53.5 mmのポリアセタール製容器)に封入して検出器に供し、放射性Cs濃度を測定する。

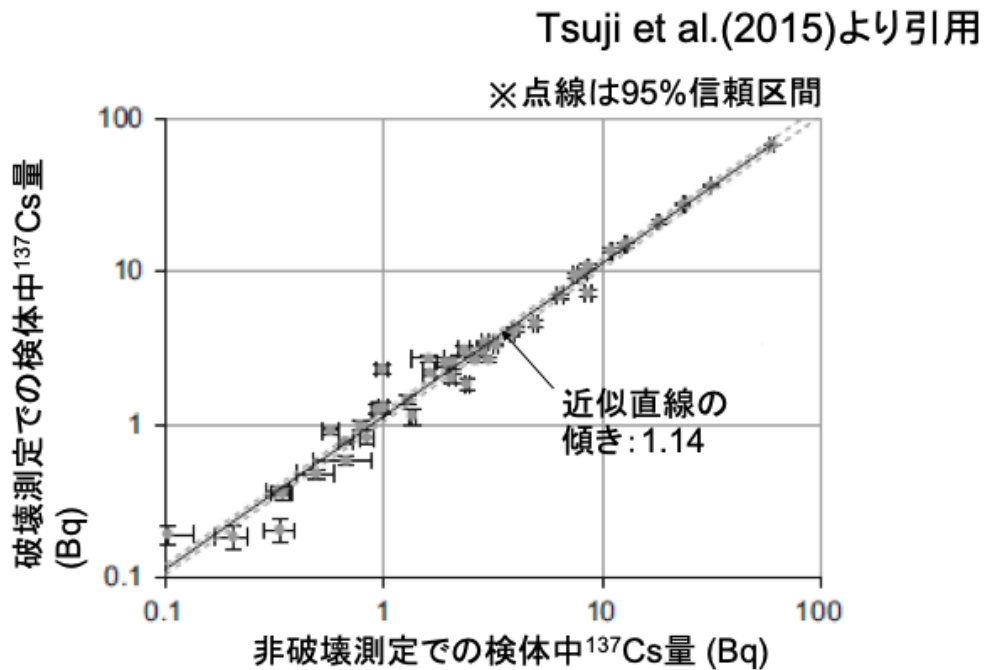
ここで非破壊状態のカートリッジフィルタの形状は通常効率校正を行う規定容器と異なるため、検出値にジオメトリ補正係数を乗じることで真値の算定に換算する。

ジオメトリ補正係数は、解析ソフトの設定を「検体:水、容器設定:U-8容器、高さ:49.5 mm、密度:検体湿重量/127.17 cm³」とした際の値が1.14であることが確認されている(Tsuji et al., 2015)。

カートリッジフィルタを乾燥状態で測定する場合のジオメトリ補正係数は同定されていないが、水の遮蔽効果がなくなる分を考慮すると、1.14より約2~3%高い数値になるとと思われる。

水中の懸濁態¹³⁷Cs濃度は、
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] / 水試料重量 (kg)
から求める。

懸濁物質単位重量あたりの¹³⁷Cs濃度は、
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)
から求める。



破壊測定はカートリッジフィルタを分解後、ろ材を裁断、カバーのプラスチック部をミルで破碎してU8容器に均質に充填し測定を行った。ジオメトリ補正係数の値(1.14)がPBカートリッジ法(7.3章)の値と異なるのは、線源となる物質が捕捉される位置の違いによるものである。

ジオメトリ補正係数はSEG-EMS製 GEM20-70(相対効率22.73%)を用いて測定したものであるが、実際には検出器の仕様(検出効率など)に依存して数%程度変化することが確認されている。

使用する検出器に対する正確なジオメトリ補正係数を求める際には、放射性Cs含有量が既知の同型カートリッジフィルタ等を用いて、検出器ごとに補正係数を求めることが望ましい。

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前処理法・分析法
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。

6.3節では、水中の懸濁態放射性Csの回収する「積層型フィルター法」について説明する。

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、「4.5多段式フィルター法」の名称で説明されている。

- 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。

低濃度の溶存態Csを測定することを目的に、大量の水試料をろ過する方法としてウクライナ・ロシアで開発された方法。多数の大判フィルターを並列に配置し、フィルターの交換等を行わず大量の水から懸濁物質を捕集することができる。

国内では、福島大学環境放射能研究所の改良型を開発し、特許(高橋隆行・難波謙二, 積層型ろ過装置, 特開2017-113695, 2017.06.)を取得している。本稿では、以後この福島大による改良型を用いた測定について記載する。

市販の規格品である直径142mmのフィルターを並列に接続することができる。学術論文への記載において、懸濁物質の除去に用いたフィルターの孔径が問題になる場合があるが、本手法であれば任意の孔径を明記することができる。

試料の濁度に応じて使用するフィルターの枚数を調整することが可能である。また、多段式フィルターの前にプレフィルターを取り付けることで、さらに通水可能量を増やすことも可能。

ランニングコストは、使用するフィルターの種類によるが、直径142mmのメンブレンフィルターを8枚程度使用するとして1回数千円程度である。積層型ろ過装置自体が商品化されていないため、コストについては評価不能とした。

20Lの濁りの少ない河川水のろ過に要する時間は10分程度である。乾燥と試料調整に1週間ほどかかるが、比較的測定に要する時間は短い手法といえる。

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。

フィルターに付着した懸濁態試料の重量測定が困難な場合があり、これが測定精度に著しく影響する場合がある。

- ・ 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 μ 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

・はかり・・・0.1mgの桁まで計量可能なものが望ましい。
・プレフィルター: 目標の孔径のメンブレンフィルターの前段として、プレフィルターを取り付けることで通水可能量を増加させることができる。

福島県環境創造センターで使用した例があるのは、

①直径150mmの定量濾紙5Bを直径142mmに切断し、別の積層型ろ過装置にセットしたもの

②カートリッジフィルター(6.2節に記載の日本バイリーン製カートリッジフィルタ(RP13-011))

の2種。

・メンブレンフィルター: 海外の環境水の放射性セシウムの形態分離でよく使われていた孔径0.45 μ mメンブレンフィルターを採用した。

・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

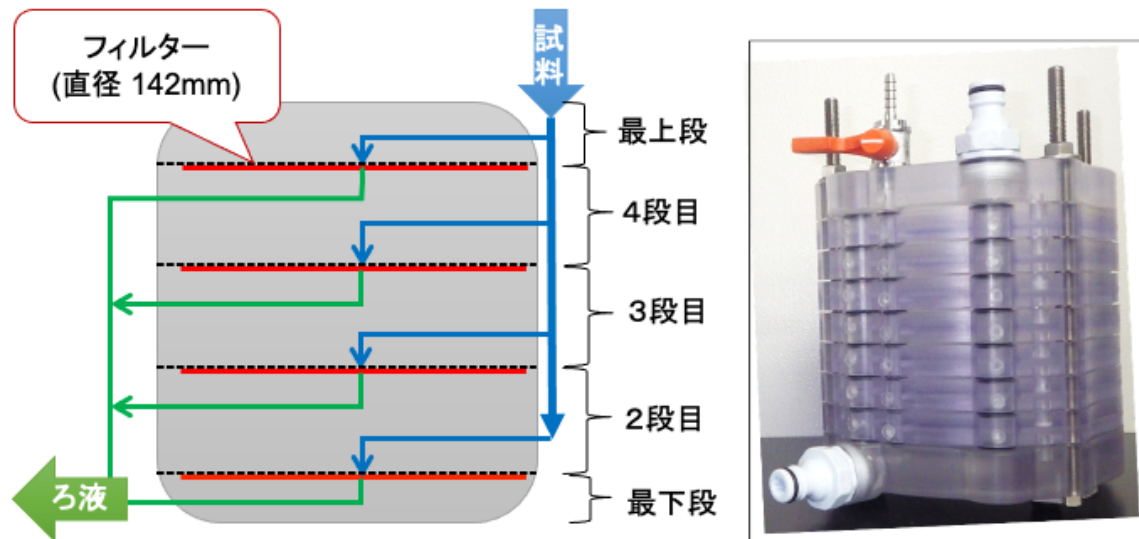
・ホース類: 福島県環境創造センターでは、着脱の容易な散水用のジョイントシステム(タカギ社製)を採用している。

・乾燥機(送風型でないもの)・デシケーター

・プレス機: 本手法で用いるフィルターは直径が大きく、そのままではU8容器に入らないため、はさみで裁断した後U8容器に封入する

ことになるが、裁断したフィルターをよく混ぜ、プレス機で円盤状に整形することで、試料の偏りを低減させることができる。

・ 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。

積層型ろ過装置の構造図を示す。外観から、試料はすべてのフィルターを順番に通過するように見えるが、

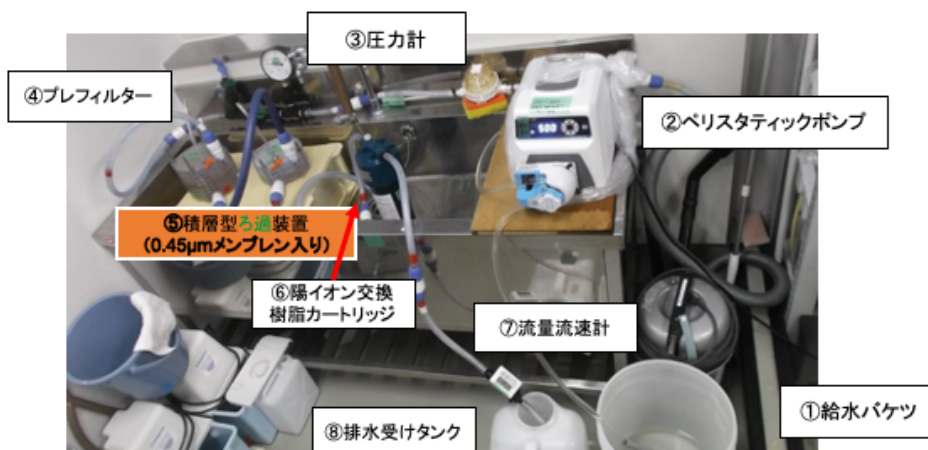
左の構造図が示すように、実際は試料がブロック内のいずれかのフィルター一枚のみを通過する構造となっている。

①ブロック上方から導入された水試料が、各段のフィルター設置面の上部からフィルター正面に流下する。(模式図中青矢印)

②フィルターを通過したろ液は、再び合流して、ブロック下部の流出口から排出される。(模式図中緑矢印)

※模式図中の2～4段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が変わる。

- ❑ 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 μm 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。



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。

市販の散水用のワンタッチジョイントを用いて、柔軟に組み替え可能なシステムとなっている。

写真に示した例は、

ペリスタティックポンプ→(脈動防止用のハウジング)→圧力計→プレフィルター(定量ろ紙をセットした積層型ろ過装置)

→積層型ろ過装置(孔径0.45 μm のメンブレンフィルターをセット)→溶存態Cs捕集用の陽イオン交換樹脂カートリッジ

→流量流速計 という構成。

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。

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手順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。
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。



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。

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。

※秤量は、0.1mgの桁まで測定することが望ましい。

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。

※通水速度は、水圧によりメンブレンフィルターが破れない範囲であればよい。フィルターの目が詰まり、設定した水圧に達しても十分な通水速度が得られなくなった場合は、フィルターを交換する必要がある。

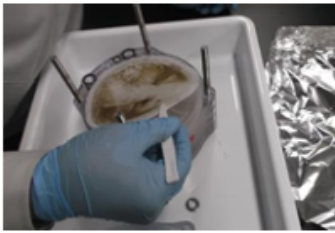
※実用上、多段式フィルターの後段に直接接続される溶存態捕集用の装置の通水速度がボトルネックとなることが多い。

④通水開始直後は、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。

※試料全量の通水が終わっても、ホース内に懸濁物質が残っている場合があるので、念のため純水を追加通水するとよい。

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。



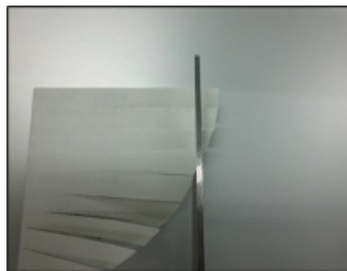
⑥メンブレンフィルターを取り外し、アルミホイルの台紙上で3日間以上風乾する。



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。

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。
※上記写真は見やすさのため台紙上の濾紙を撮影したもの。ホコリ等の付着を防ぐため、風乾の際には上面にもアルミホイルをかぶせる。

⑦風乾後のメンブレンフィルターを乾燥機に入れる。
※福島県環境創造センターでは、予備実験の結果を受け60°C48時間の乾燥を実施している。

⑧乾燥後のメンブレンフィルターを秤量する。
※乾燥終了直後はフィルターの熱で対流が起こる場合があり、秤量結果が安定しない。デシケータ内で冷ましてから秤量すること。

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。
※裁断の際には、フィルター表面から土砂がはがれ落ちないように注意して作業を行う。また、裁断後のフィルターに偏りが出ないように留意する。

ゲルマ測定へ

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)

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

懸濁態放射性セシウム濃度 (Bq/L) = 分析結果 (Bq/kg) × フィルターと捕集された試料の乾燥重量 (kg) / 通水量 (L)

懸濁態放射性セシウム濃度 (Bq/kg) = 分析結果 (Bq/kg) × フィルターと捕集された試料の乾燥重量 (kg) / 捕集した懸濁物質の重量 (kg)

※捕集した懸濁物質の重量は、通水前後のフィルターの総重量の差分に等しい。
入力する検体重量は、実際にU8容器に封入された試料の重量を意味しており、フィルターと捕集された試料の乾燥重量の和に等しい。

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。

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。

※福島県環境創造センターで採用した方法は以下。

薄手で、吸湿による重量変化が少ないメンブレンフィルターとして、メルク社製のJHWP14225を採用。3日以上風乾し、60℃で48時間加熱して水分を飛ばした後、デシケーター内に15分放置し、冷ましてから秤量することとした。

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。

※福島県環境創造センターでは、0.2MPa以下の圧力となるようポンプをコントロールし、上限圧力に達しても十分な通水速度が得られない場合には、フィルターを交換することとしている。

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。

※本当に数回の使用で圧力計の指針が飛んでしまうので注意。脈動・振動対策のため、文字盤内にグリセリンが封入された圧力計があるのでこれを利用してよい。あるいは、ペリスタポンプ吐出側のチューブにパルスダンパーを接続することによっても脈動の影響を低減できる。福島県環境創造センターでは、アドバンテック社製の500mLハウジング(PSF-500P)を圧力計の前に伏せて接続し、内部に空気の層を残して通水することで、脈動による圧力計の破損を防止している。

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

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

7章では、水中の溶存態放射性Csのモニタリング(前処理)手法について記述する。溶存態の放射性Csの前処理とは、具体的には5L~20L(時には100L)の原水試料中に含まれる溶存態放射性Csを、水もしくは別の媒体中に濃縮し、原水よりも放射性Cs濃度が高い液体または固体試料を得ることである。濃縮することにより、ゲルマニウム半導体検出器等を用いたガンマ線スペクトロメトリーによる濃度測定に必要な分析時間が大幅に短縮され、原水のままでは検出限界以下の低濃度の測定値を得ることが可能となる。

具体的には、蒸発濃縮法、リンモリブデン酸アンモニア(AMP)法、固相ディスク抽出法、プルシアンブルー(PB)フィルターカートリッジ法、イオン交換樹脂法の6手法があり、それぞれの方法により測定に供される試料の形状や容器は異なる。これらの分析法について、方法の概要、放射性Csの回収率、必要な資機材、操作手順、分析方法、参考資料および文献について整理した。

これらの分析法の適用においては、4章で示す方法を用いた固液分離により、懸濁物質が取り除かれた後のろ液を対象にすることを前提としている。分析法によっては、固液分離と溶存態濃縮(前処理)がセットで提供される手法もある。

なお、本章では、参画機関において実際に実施されている方法の情報提供を目的としている。そのため、記載された各方法についてマニュアルではないことに注意されたい。

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。

7.1節では、水中の溶存態放射性Csの回収する「蒸発濃縮法」について説明する。

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、「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°C~80°C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。

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する際の測定試料調製方法として、従来から多く使われている。水中の溶存態放射性Csを分析するためには、蒸発濃縮を行う前にろ過等の前処理が必要であるが、本節では、固液分離後のろ液試料から出発して測定容器に入れるまでの処理方法について述べる。

本手法は、放射性Cs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Csを濃縮する方法である。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。

(1) 試料を沸騰させるために、ガスバーナー、または電熱器、ホットプレートと、蒸発皿、ビーカーが必要である。

(2) 長時間沸騰させる必要があるため、他の手法と比べ、ガスまたは、電気代がかかる。

(3) 東日本大震災後に開発された手法と比べ、分析時間を要するため、分析を他機関に依頼する場合は、比較的費用がかかる。

(4) 一般的な科学実験で使用するもので対応できるため、初心者も容易に実施可能である。

(5) 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。たとえば、スクラバー付のドラフトチャンバー(Dalton製, DF-11AK)内にホットプレート(AS-One製, EC-1200N)を設置し、2Lビーカー(Hario製, 硼珪酸ガラス2L)3つを用いて、20Lの試料を蒸発濃縮時に試料の温度を70°C~80°C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。



・ 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

- (1) コンタミが少ない場所で、一般的な科学実験で使用するもので対応できる。
- (2) ビーカーの種類(ガラス製、ステンレス製)、大きさ、蒸発皿の種類によって、蒸発時間が異なる。

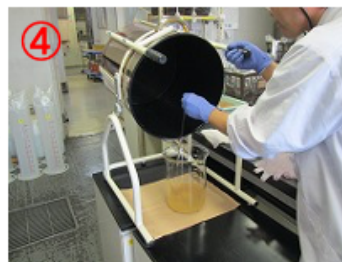
1. **コンタミが少ない場所を準備し、0.45mmメンブレンフィルターでろ過したろ過試料(20ℓ)の一部を磁器蒸発皿またはステンレス寸胴、ビーカー等に移す(濃縮手順①②)。**
2. **ガスバーナーまたは電熱器、ホットプレート等を用い、沸騰しないように注意しながら加熱濃縮する。液量が約半分になったら残っている試料を加え、濃縮を続ける(濃縮手順③～⑦)。**
3. **液量が少なくなったならば、これを一つのビーカーまたは、小さい磁器蒸発皿等に移し替えてさらに濃縮する。濃縮に使用した容器は少量の水あるいは試料の一部で洗浄して濃縮液に加える。塩類が析出している時には、ポリスマンを用いて器壁をよく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

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」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。



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)

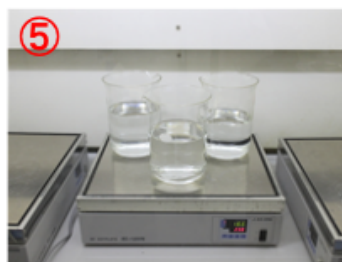
④ ビーカーに移す



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)

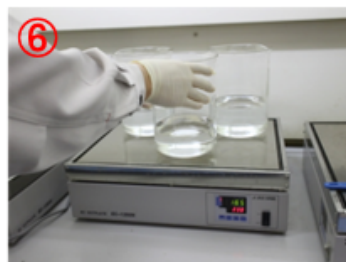
(1) コンタミが少ないドラフトチャンバー内のような場所にガスバーナー・電熱器・ホットプレートを設置する。

(2) コンタミを防ぐため、手袋を着用し試料の一部を磁製蒸発皿またはビーカーに移す。

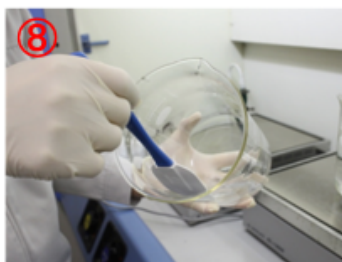
(3) サンプルの量が多い場合は、作業効率を考慮してステンレス寸胴等を用いれば、時間を短縮できる。

(4) 液量が減ったらビーカー等に移し替える。

(5) ガスバーナーまたは電熱器、ホットプレート等を用いて突沸しないように気をつけながら穏やかに加熱する。



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

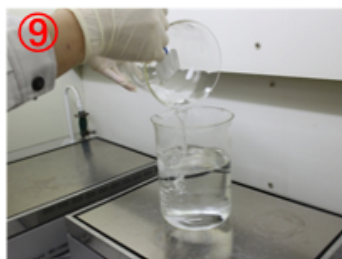


⑩ ポリ容器に移して冷蔵保管する

(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)

(6) 加熱温度は、たとえばガラス製ビーカーとホットプレートの場合、加熱中に手でビーカーを触っても熱くないように設定する。

(7) 液量が約半分程度になったら残っている試料を加え、加熱を続ける。

(8) 濃縮試料が少量になったなら、小さい磁製蒸発皿・ビーカー等に移し替えてさらに加熱する。最初から複数の小さい磁製蒸発皿・ビーカーを用いた場合は、一つにまとめる。

(9) 濃縮に使用した磁製蒸発皿・ビーカーは、少量の蒸留水あるいは試料の一部で洗浄し濃縮液に加える。また、塩類が析出している場合には、ポリスマンまたはシリコン製ヘラなどを用いてよくこすり、洗浄して濃縮液に加える。

(10) 2L程度になれば、濃縮された試料を冷まし、すぐ測定する場合はマリネリ容器に、測定しない場合はポリ容器に入れて冷蔵保管する。



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

(11) コンタミが起きない場所を選定し、測定試料、マリネリ容器、内袋、外袋、手袋、蒸留水、ガラス棒、はかりなどを準備する。

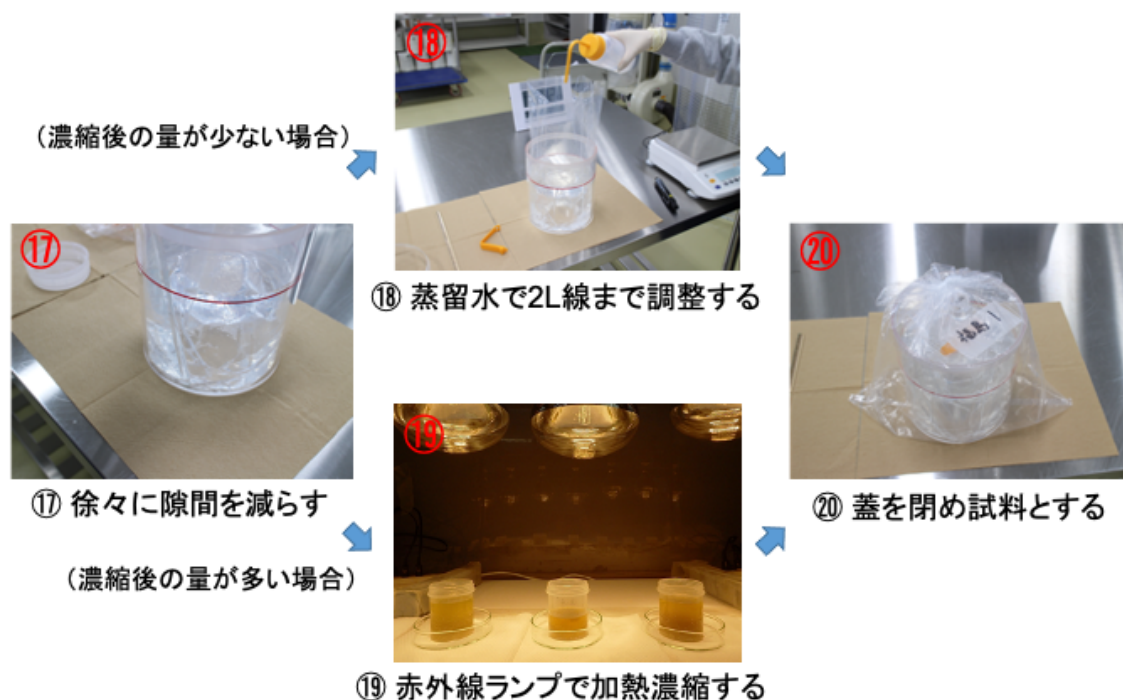
(12) マリネリ容器のコンタミを防ぐために、マリネリ用の内袋を裏返す。

(13) 内袋とマリネリ容器の間になるべく空気が入らないように注意しながら内袋をマリネリに入れる。

(14) 冷蔵保管されていた試料は結露するため、マリネリ容器に入れる前に常温に戻して、ビーカーやポリ容器の試料を十分に混合した後、マリネリ容器に入れる。

(15) マリネリ容器と内袋の隙間に空気が入っているか確認する。

(16) マリネリ容器と内袋の隙間に空気が入っている場合は、ガラス棒などを用いて、隙間の空気を減らす。



(17) ガラス棒などを用いてマリネリ容器の底の内袋を少しずつ押すと、徐々に隙間を減らすことができる。

(18) 濃縮後の量が2L以下の場合、蒸留水を加えて、マリネリ容器内の試料を2Lまでメスアップする。

(19) さらに濃縮の必要があれば、赤外線ランプ等を使用した加熱濃縮、あるいは約60°Cで熱風乾燥濃縮を実施する。この場合、計数効率の補正が必要である。

(20) マリネリ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。

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」)。

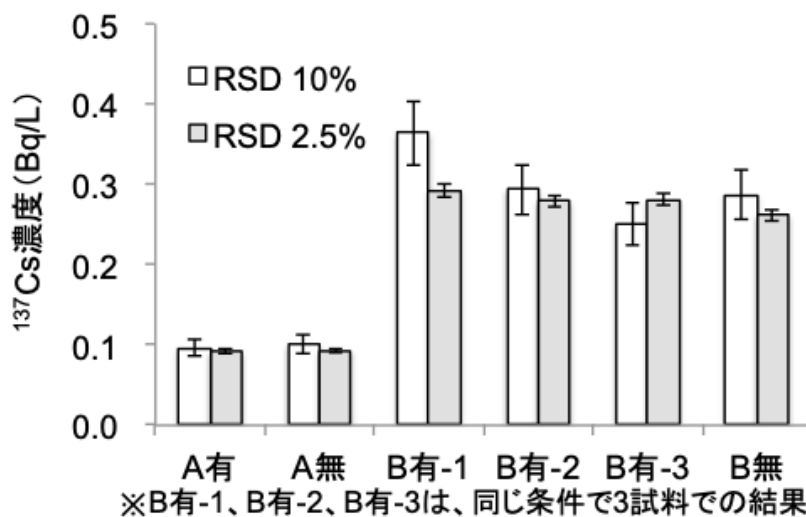
(1) 本手法は、低コストで前処理が可能で回収率が高い手法(ほぼ全量を回収できる)ではあるが、濃縮処理に時間と手間を要することから、サンプル数が少ない場合に適している。

(2)(3)(4) 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。容量が少ないほど、電熱器等に接する面積が高いほど、濃縮時間が短縮できるが、その一方で管理に手間がかかるため、作業環境に応じて機器を選別する必要がある。

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、スクラパ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℃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}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)。



酸添加の有無による ^{137}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>

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。

7.2節では、水中の溶存態放射性Csを回収する「AMP法」について説明する。
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、「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)

リンモリブデン酸アンモニウム(Ammonium Phosphomolybdate, AMP)が特異的にCsを吸着することを利用した方法である。AMPは水溶液に可溶性のため、比較的溶解速度が遅いpH1以下の酸性溶液において溶存Csを吸着した後、ろ過を行いAMPを回収し、この試料を測定する方法である。淡水のみならず海水にも適応でき、放射能測定シリーズ3の「放射性Cs分析法」においては、陸水や海水、土壌や降下物などの様々な試料についての前処理法についても記載されている。

- 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

使用する資機材は以下の通りである。

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

pH調整用硝酸もしくは濃塩酸

担体を使用する場合は塩化Cs溶液

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。

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) 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

各資料による濃縮手順の主な違いは、試料の酸性化の方法、担体使用の有無、攪拌時間、濾紙の種類、沈殿物の乾燥方法等である。

詳細な違いを表にまとめる。

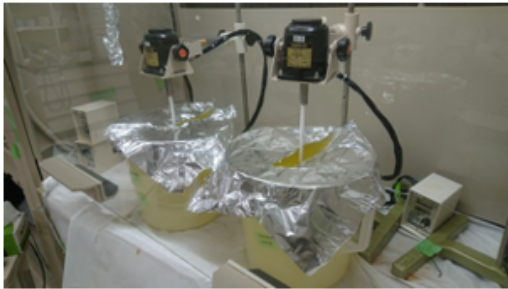
なお、放射能測定シリーズ13(Geを用いる前処理法, 1982)は、酸性にした試料にリンモリブデン酸アンモニウムを加えてセシウムを捕集したのち、ろ液を塩基性とし二酸化マンガンを加えてマンガン、鉄、コバルト、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、ルテニウム、セリウムの放射性核種を捕集する作業を含む。この表では、リンモリブデン酸アンモニウムを用いたセシウムの捕集工程のみ抜粋した。

文科省シリーズ3(放射性Cs分析法, 1976)は、陸水や海水だけでなく土壌や降下物など様々な試料を対象としている。また、放射性Csは、 β 線カウンターによる測定を想定しているため、試料中の放射性CsをAMPに吸着後溶解し、 ^{137}Cs 以外の β 線核種(^{210}Pb や ^{40}K 等)を除去して、白金酸Csの沈殿している。この表では、Ge検出器での測定に必要な工程のみ抜粋した。

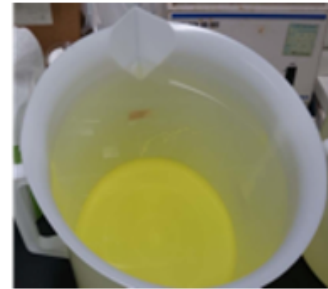
*Aoyamaら(2008)の手法は、「環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法、2015年9月発行」の、「3.4リンモリブデン酸アンモニウム(AMP)法」で説明されている。

[引用文献]

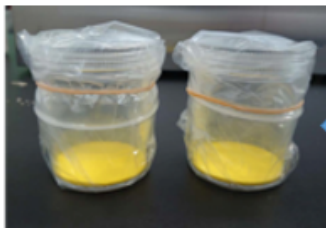
1. M. Aoyama, K. Hirose (2008) Analysis of Environmental Radionuclides, P. P. Povinec Ed., Vol. 11, pp. 137
2. 廣瀬勝己、海洋の放射性物質の動態と計測(ぶんせき、2011年8月号)



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



⑤ 測定容器に充填



④ デシケーター(室温)で乾燥



③ 吸引ろ過

1. ダスト等による影響が小さい場所に(注1)、ポリエチレン製などの容器を設置して重量を測定した試料(~10kg)を移し、pHが約1になるよう硝酸(注2)、担体を加える(注3)。攪拌機で2時間攪拌する(写真①)。攪拌中に水試料へダスト等が付加されないよう、アルミホイル等で容器に覆いをする。
2. リンモリブデン酸アンモニウム(AMP)を添加し(注4)、1時間よく攪拌する。攪拌中に水試料へダスト等が付加されないよう、アルミホイル等で容器に覆いをする。
3. AMPを沈殿させるため、一晩静置する(注5)(写真②)。放置中にダスト等が混入しないよう、容器に覆いをする。
4. 5種Cろ紙を用いて、分離型フィルターとブフナー漏斗で吸引ろ過を行う(注6)(写真③)。
5. デシケーター(室温)で乾燥させる(注7)(写真④)。コンタミに注意する。
6. 乾燥したAMPをU-8等の測定容器に移し、測定試料とする(写真⑤)。
7. AMP沈殿の回収後のろ液中の溶存態Csを測定し、回収率を求める。

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)。

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)。

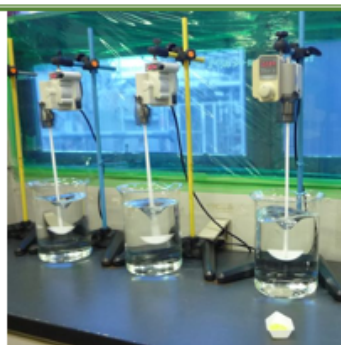
AMP法

文科省シリーズ13準拠例

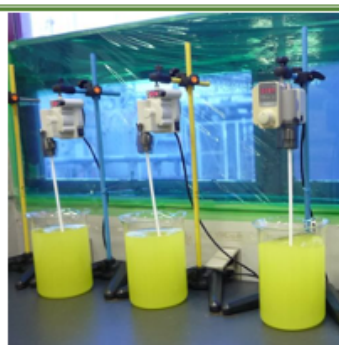
操作手順(画像付)

7.2

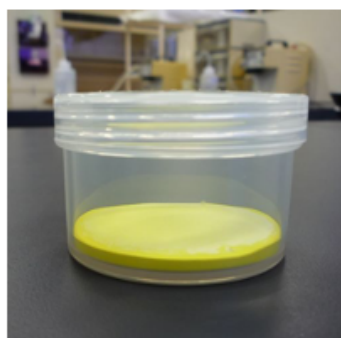
AMP法



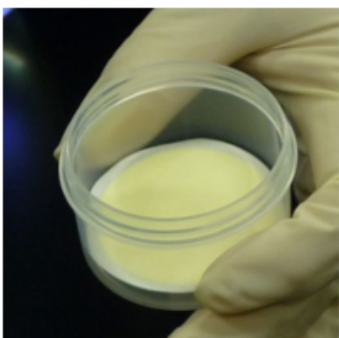
① 試料(左)に酸とAMPを添加して攪拌(右)



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

1. ダスト等による影響が小さい場所に、ビーカー数個を設置して試料(20L)を移し、試料採取時に酸添加および保管容器の洗浄によりpHが1程度になった試料溶液(注1)に攪拌機をセットする(写真①左)。試料溶液中または作業環境中の放射性核種濃度の差が大きい場合などは、攪拌中に水試料へダスト等が付加されないようラップ等で容器に覆いをする。
2. リンモリブデン酸アンモニウム(AMP)を添加し(注2)、スターラーで30分間攪拌する(写真①右)。
3. AMPを沈殿させるため、一晩静置する(注3)(写真②)。放置中にダスト等が混入しないよう、容器はラップなどで覆いをする。
4. 5種Bろ紙を用いて、分離型フィルターとブフナー漏斗で吸引ろ過を行う(注4)(写真③)。ろ過の前に、上澄み液はデカンテーション(傾斜法)で捨てる。
5. ろ過後、AMPがのったろ紙を引っくり返して測定容器に移し、純水で湿潤させて軽く振とうさせるとAMP沈殿が液状化現象を起こすので、これで測定容器の外周との隙間を埋める(注5)(写真④右)。
6. 測定容器内の余分な水分を乾燥器で65°C~80°C、10分から30分、乾燥させる。この時、乾燥させ過ぎて、ろ紙がAMP沈殿から浮き上がると試料の高さに影響するため、浮き上がらないように注意する。(注6)(写真④右)。
7. 乾燥器から取り出した測定容器を空冷し、その後、蓋をして測定試料とする(写真④左)。

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)。

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。

7.3節では、水中の溶存態放射性Csを回収する「PBカートリッジ法」について説明する。

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、「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

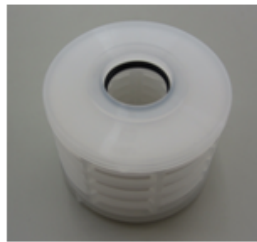


図 亜鉛置換体PB不織布カートリッジ

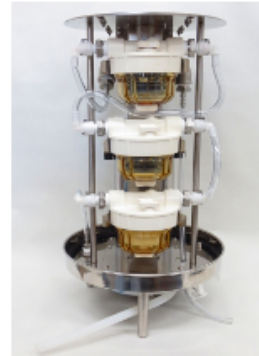


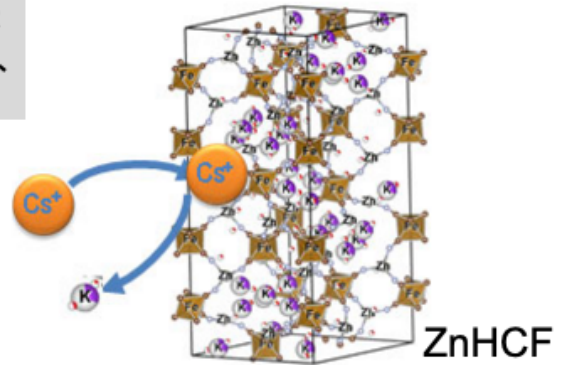
図 フィルターハウジング、送液チューブ、ポンプの一体型装置

(1) 資機材としては、溶存態放射性Csを回収するPBカートリッジ、PBカートリッジを回収するフィルターハウジング、通水ポンプ等から構成される。

(2) 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も市販されている。



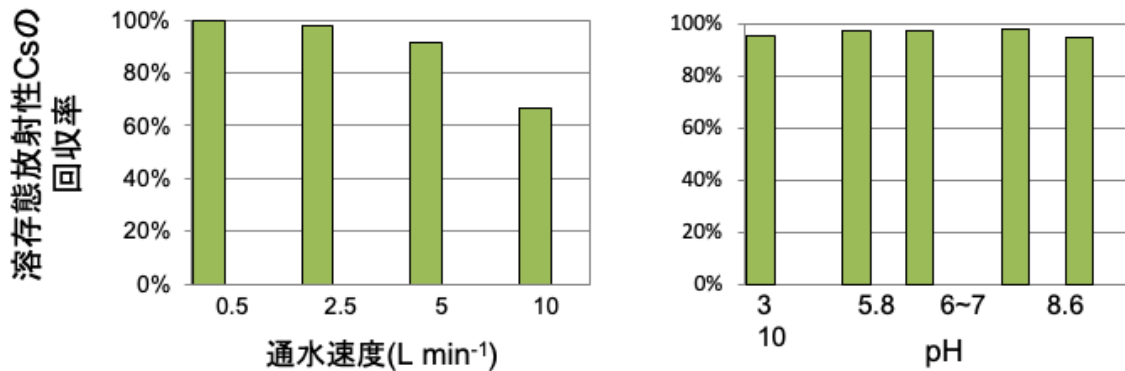
高さ 4cm、長さ 480cm
の亜鉛置換体プルシアン
ブルーを担持した不
織布をロール状にして、
カートリッジ内に封入



Yasutaka et al.(2015)

産総研プレスリリースより

- (1)PBカートリッジは、通常のプルシアンブルー、亜鉛置換体プルシアンブルー、銅置換体プルシアンブルーの3種類が存在する。
- (2)ここでは、性能が良い亜鉛置換体プルシアンブルー、銅置換体のプルシアンブルーを使用する。
- (3)プルシアンブルーを担持させた不織布(高さ 4cm、長さ 480cm)をロール状にして、カートリッジ内に封入している。



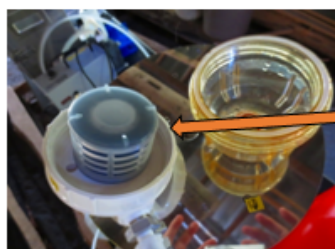
- 通水速度が2.5 L/minでも97%以上の溶存態放射性Csの回収が可能である。
- pHが3～10までの範囲で95%以上の溶存態放射性Csの回収が可能である。

Yasutaka et al.(2015)

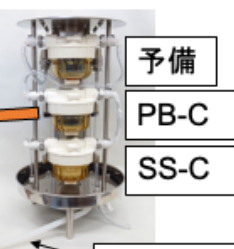
- (1) 亜鉛置換体PBカートリッジの通水速度、pHに対する基本的な性能を示す。
- (2) 通水速度が2.5 L/minでも97%以上の溶存態放射性Csの回収が可能である。
- (3) pHが3～10までの範囲で95%以上の溶存態放射性Csの回収が可能である。
- (4) 100L程度までの通水量であれば、平均95%以上の溶存態放射性Csの回収が可能である。
- (5) 銅置換体PBカートリッジは、亜鉛置換体PBカートリッジよりも性能が良い。

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。

本手順は、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」(2015年)、および技術資料「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)の内容を一部改定して作成している。



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

- ①カートリッジフィルタをハウジングに装着します。一番下にはSSカートリッジを、下から二番目にプルシアンブルーカートリッジを入れる。
- ②給水チューブを環境水が入った水タンク内に挿入する。
- ③所定流量になるようにポンプをひねり、通水開始します。通水は2.5L/分を基本とする。
- ④各ハウジングまで水が到達したら、ハウジングの空気弁を開放し、弁から水が出たら空気弁を閉める。



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。

- 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、⑦ 通水量を確認し、所定の通水が終了したら、ポンプを止める。
- ⑧ ハウジングからカートリッジを取り出し回収する。



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)

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

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。

回収したカートリッジフィルタ試料は、コンタミネーションを防ぐためビニール袋等に梱包して保存し、重量測定後、ゲルマニウム半導体検出器等の検出部の形状に適した容器(写真、内径62 mm, 厚さ3.5 mm, 高さ53.5 mmのポリアセタール製容器)に封入して検出器に供し、放射性Cs濃度を測定する。

ここで非破壊状態のカートリッジフィルタの形状は通常効率校正を行う規定容器と異なるため、検出値にジオメトリ補正係数を乗じることで真値の算定に換算する。

ジオメトリ補正係数は、解析ソフトの設定を「検体: 水、容器設定: U-8容器、高さ: 49.5 mm、密度: 検体湿重量/127.17 cm³」とした際の値が1.14であることが確認されている。

水中の懸濁態¹³⁷Cs濃度は、
測定結果(Bq/kg) × 分析検体の重量(kg) × [ジオメトリ補正係数: 1.41] /
水試料重量(kg)
から求める。

懸濁物質単位重量あたりの¹³⁷Cs濃度は、
測定結果(Bq/kg) × 分析検体の重量(kg) × [ジオメトリ補正係数: 1.41] /
カートリッジフィルタの乾燥重量増加(kg)
から求める。

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。

7.4節では、水中の溶存態放射性Csの回収する「イオン交換樹脂法」について説明する。

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、「**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。

・陽イオン交換樹脂が、水中の溶存態Csを含む陽イオンを吸着する性質を利用した方法である。陽イオン交換樹脂内のナトリウム基が水中の陽イオンと置換する構造のため、塩水には適用できず、淡水にのみ適用可能な方法である。

・Na型の陽イオン交換樹脂(例えば、住化ケムテックス社製 デュオライトC-20CNなど)を用いる。市販の浄水器や軟水製造過程で用いられている安価なものである。

※ランニングコストは、1試料当たり700mLを使用する場合、600円程度である。使用済みの陽イオン交換樹脂を再生利用すれば、ランニングコストをさらに少なくできる。

・初期投資は、ポンプ・樹脂を封入する1インチカートリッジとハウジング・流速流量計およびそれらを接続するホース類、放射性セシウム濃度測定時に用いる0.7Lマリネリ容器などである。手に入りにくいものはなく、コストパフォーマンスは高いといえる。

・K、Ca、Csなどの陽イオンを取り除くだけで、水質への悪影響が全くない。そのため、河川等の採水現場で処理する場合には処理後の試料をそのままとの河川へ戻すことができる。

・通水前に試料から懸濁物質を除去しておく必要があるが、フィルターカートリッジ法や積層型フィルター法を採用すれば、陽イオン交換樹脂への通水と同時に処理を行うことができる。最大通水速度は2L/分のため、20Lを処理するのに要する時間は凡そ10分程度である。

・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

・ポリ容器もしくはビーカー:陽イオン交換樹脂700mLをはかりとるため、100mLごとの標線の入った容量1L程度のもを用意する。

・送液ポンプ:ペリスタティックポンプなど。たとえば、ヤマト科学社製MasterFlex送液ポンプ 07528-10など。

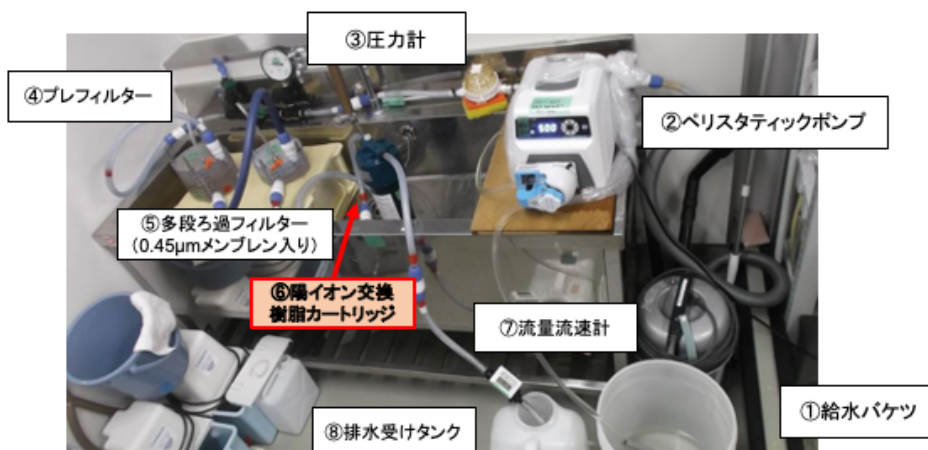
・流量流速計:通水速度が上限を超えないよう監視するために用いる。積算流量も同時に記憶できる機種が使いやすい。たとえば愛知時計社製 微量流量計 OF10ZZWNなど。

・1インチカートリッジ用ハウジング:たとえばオルガノ社製フィルタハウジング PF-3 など

・1インチカートリッジ:市販のもので可。

・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。



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。

市販の散水用のワンタッチジョイントを用いて、柔軟に組み替え可能なシステムとなっている。

写真に示した例は、

ペリスタティックポンプ→(脈動防止用のハウジング)→圧力計→プレフィルター(定量濾紙をセットした多段式フィルターブロック)

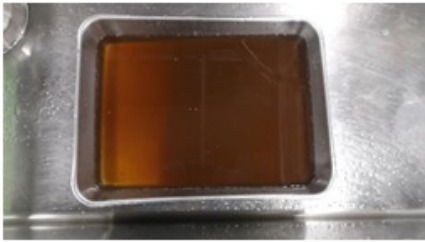
→多段式フィルターブロック(孔径0.45μmのメンブレンフィルターをセット)→溶存態Cs捕集用の陽イオン交換樹脂カートリッジ

→流量流速計 という構成。

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。

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。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。
2. 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。
3. 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。
4. 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。



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。



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。



ビニール
テープで
補強



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。

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。

※ホコリ等の汚れを取り除く。

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。

※樹脂はぬれることによって多少膨張するので、やや少なめにはかり取るとよい。

※図に示すように、漏斗等を使って少しずつ樹脂を投入する。流れ込みにくい場合は、純水で洗い流すように入れるとよい。

※通水後、ハウジングを取り出す際にカートリッジのふたが開かないようにビニールテープを巻いて補強するとよい(→写真の下部)。

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。

※ハウジングのふたは、カートリッジがガタつかなくなるまでよく固定すること。締めが甘いと試料水の一部がカートリッジを経由せず出て行ってしまふ。

④用いる機材を正しく接続し、通水を開始する。通水開始直後は、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。



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。

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。

※予め空のタンクの重量を測定しておき、試料入りの重量から空タンクの重量を引く。

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。

準備された試料は、ゲルマニウム半導体検出器を用いて、放射能核種を分析し以下の式で水試料1Lあたりの濃度を計算する。

水中の溶存態Cs濃度(Bq/L) = (分析結果(Bq/kg) × 分析時の重量(kg) / 樹脂への通水量(L)) × 回収率

※通水速度を2.0L/分以下にした場合、通水量500Lまで回収率100%として計算してよい。

※測定時間の目安について。通水量60Lで、使用機材がセイコーEG&G社製GMX30-70-HJの場合、検出限界は

1日測定=1.5mBq/L、2日測定=0.8mBq/L 程度。

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)

①700mL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意し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。

③1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

7.5節では、水中の溶存態放射性Csを回収する5種の前処理手法の測定精度について説明する。

- 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。

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。精度評価試験には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、濃縮および放射能の測定を行った。

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できた。



① 河川水の採取(2017年10月)



② 孔径0.45μmのフィルターでろ過



③ 1検体10Lとして取り分け

本精度評価試験は2017年10月に福島県で採取した河川水を使用した。試料中の放射性セシウムのほぼすべてが2011年の東京電力福島第一原子力発電所事故と考えられる。河橋の中央から約1200 Lの河川水を汲み上げ、24時間以内に実験室で孔径0.45μmのメンブレンフィルターでろ過した。よく混合した試料を、1検体10Lとしてポリエチレン製フレキシブルタンクに取り分け、3検体ずつ参加機関に配られた。検体は配送期間中を除いて測定まで冷蔵庫で保管した。

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。

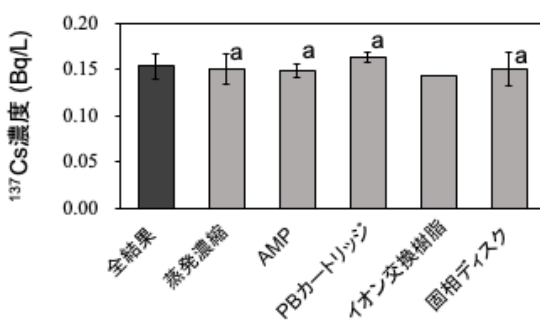
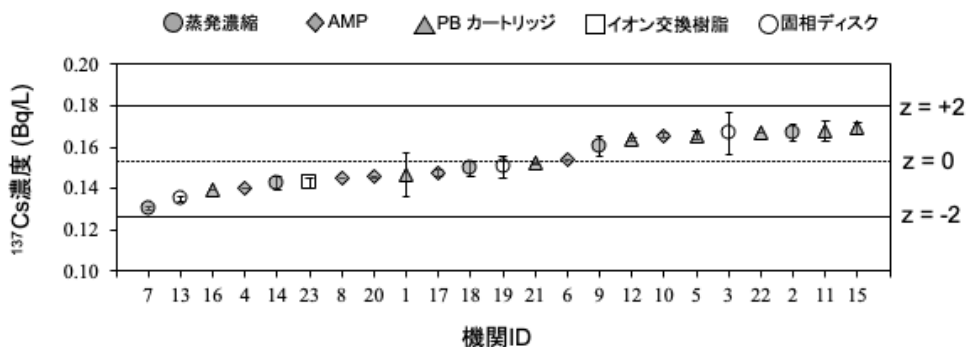
各参加機関が採用した前処理手法は5種(PBフィルターカートリッジ、AMP、蒸発、イオン交換樹脂および固相抽出ディスク法)であり、21機関が合計68の検体の分析を行った。

各参加機関は指定された期間に濃縮、¹³⁷Csの放射能の測定を行った。濃縮から放射能の測定は、各参加機関の通常の手順(サンプルの保管、検出器の構成、測定時間等)にしたがって行われた。

精度評価試験 測定結果

7.5

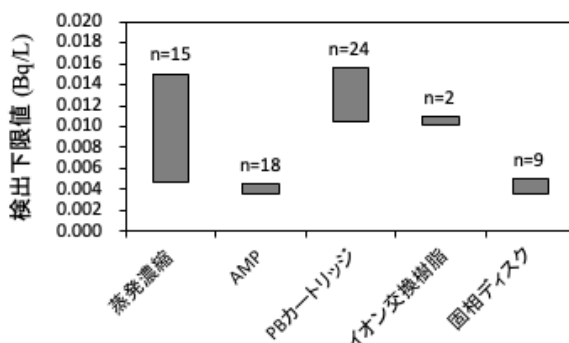
精度評価試験



- 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、 $p < 0.005$)。

各参加機関の分析結果およびZスコアを図に示す。¹³⁷Cs濃度の平均±標準偏差(範囲)は、 0.153 ± 0.013 (0.131~0.169) Bq/Lであった。報告値のすべてがZスコア±2以内に入っており、先行研究(保高ら2017)と同様に、どの前処理手法を採用しても精度良い結果が得られることが示された。

前処理手法の違いによる統計学的に有意な差は確認できなかった(イオン交換樹脂法を除く4手法について一元配置分散分析、 $p < 0.005$)。



- ❑ 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。

本精度評価試験に使用した全検体を、同一検出器で測定した時(測定時間は43200秒)の¹³⁷Csの検出下限値の範囲をグラフに示した。

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。

前処理手法の選定には、コスト、時間と合わせこちらの情報も参考にされたい。

- 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。

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ご協力頂いた。

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

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

★ 法人会員(14社)

いであ、環境管理センター、環境分析研究所、KANSOテクノス、九州環境管理協会、サンコー環境調査センター、島津テクノリサーチ、スリーエムジャパン(2018年度まで)、中外テクノス、東京パワーテクノロジー、日本化学環境センター、日本環境科学、日本バイリーン、藤原製作所

★ 公的研究機関特別会員(2法人)

福島県農業総合センター、日本原子力研究開発機構

★ 公的研究機関特別会員(個人、24名)

信濃卓郎(北海道大学)、林誠二(国環研)、恩田裕一(筑波大学)、青野辰雄(量研機構)、内田滋夫(量研機構)、塚田祥文(福島大学)、大野浩一(国環研)、田上恵子(量研機構)、久保田富次郎(農研機構)、江口定夫(農研機構)、吉川夏樹(新潟大学)、谷口圭輔(筑波大学)、倉元隆之(東海大学)、錦織達啓(農研機構)、小林政広(森林総研)、二瓶直登(福島大学)、難波謙二(福島大学)、辻英樹(国環研)申文浩(福島大学)、保高徹生(産総研)、栗原モモ(量研機構)、宮津進(新潟大学)、苅部甚一(近畿大学)、帰山秀樹(水産研究・教育機構)

★ 役員

会 長 : 保高 徹生 (産業技術総合研究所)

副会長 : 高橋 堅 (東京パワーテクノロジー)

副会長 : 上東 浩 (島津テクノリサーチ)

監 事 : 菊池 美保子 (環境分析研究所)

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