

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。

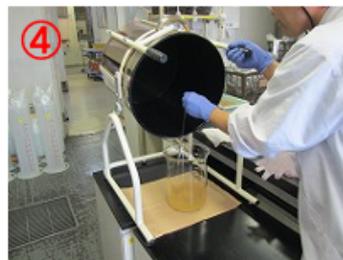
1. **コンタミが少ない場所を準備し、0.45mmメンブレンフィルターでろ過したろ過試料(20ℓ)の一部を磁器蒸発皿またはステンレス寸胴、ビーカー等に移す(濃縮手順①②)。**
2. **ガスバーナーまたは電熱器、ホットプレート等を用い、沸騰しないように注意しながら加熱濃縮する。液量が約半分になったら残っている試料を加え、濃縮を続ける(濃縮手順③～⑦)。**
3. **液量が少なくなったならば、これを一つのビーカーまたは、小さい磁器蒸発皿等に移し替えてさらに濃縮する。濃縮に使用した容器は少量の水あるいは試料の一部で洗浄して濃縮液に加える。塩類が析出している時には、ポリスマンを用いて器壁をよく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

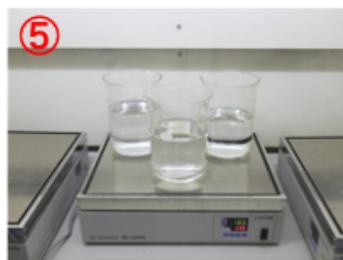
④ ビーカーに移す



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。

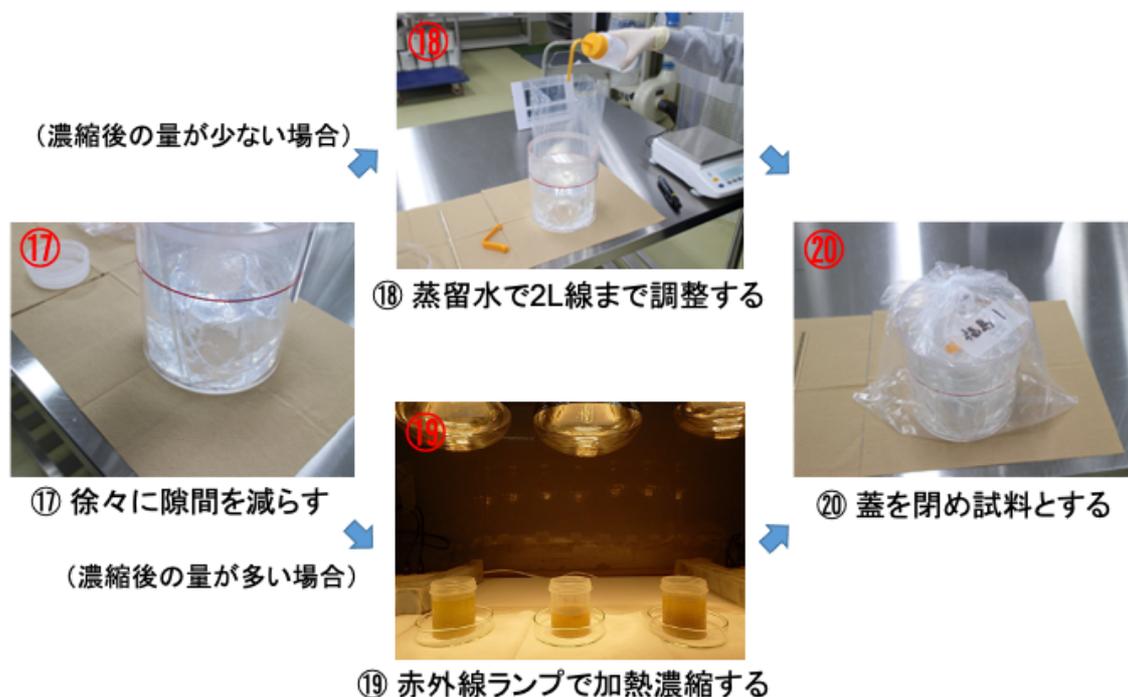
(12) マリネリ容器のコンタミを防ぐために、マリネリ用の内袋を裏返す。

(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し、徐々に隙間を減らすことができる。

(18) 濃縮後の量が2L以下の場合は、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」)。

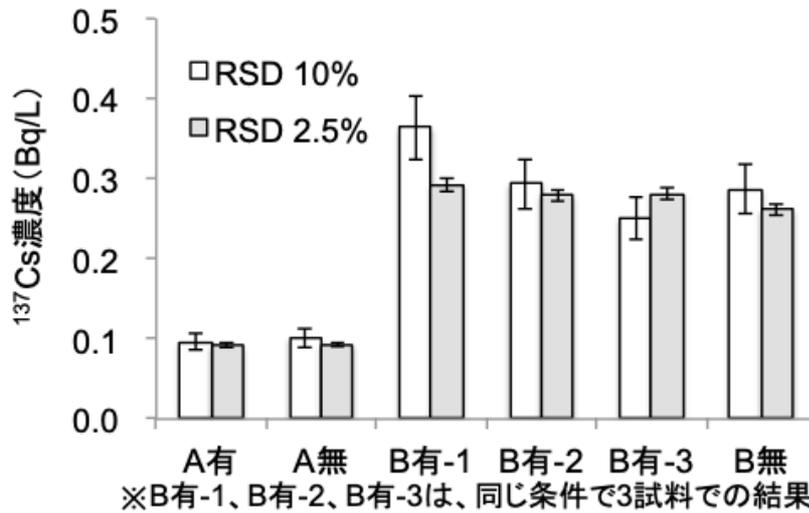
(1) 本手法は、低コストで前処理が可能で回収率が高い手法(ほぼ全量を回収できる)ではあるが、濃縮処理に時間と手間を要することから、サンプル数が少ない場合に適している。

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



酸添加の有無による¹³⁷Cs濃度測定結果の比較

文部科学省(1982)ゲルマニウム半導体検出器等を用いる機器分析のための試料の前処理法, 入手先<<http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No13.pdf>>

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

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

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

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

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

第7.2節

AMP法

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

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low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

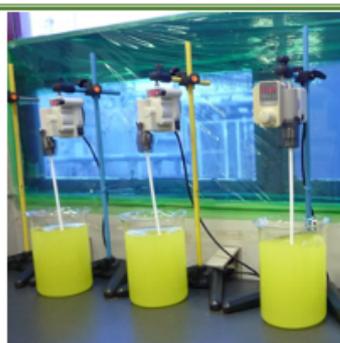
操作手順(画像付)

7.2

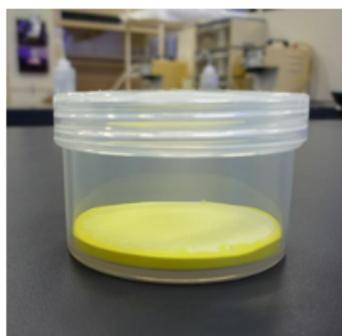
AMP法



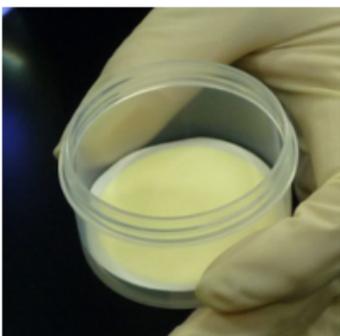
① 試料(左)に酸とAMPを添加して攪拌(右)



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

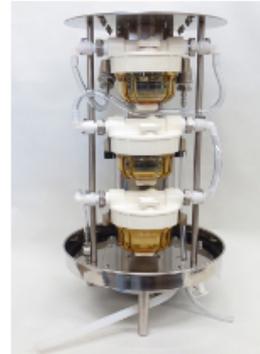


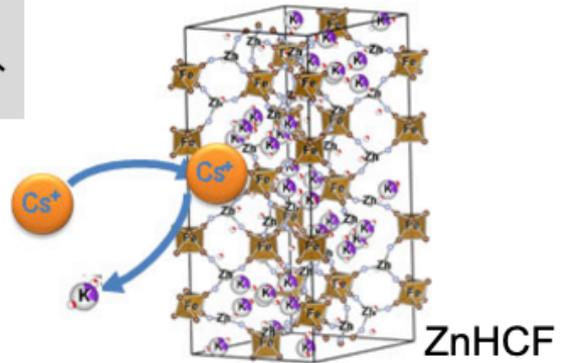
図 フィルターハウジング、送液チューブ、ポンプの一体型装置

(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。



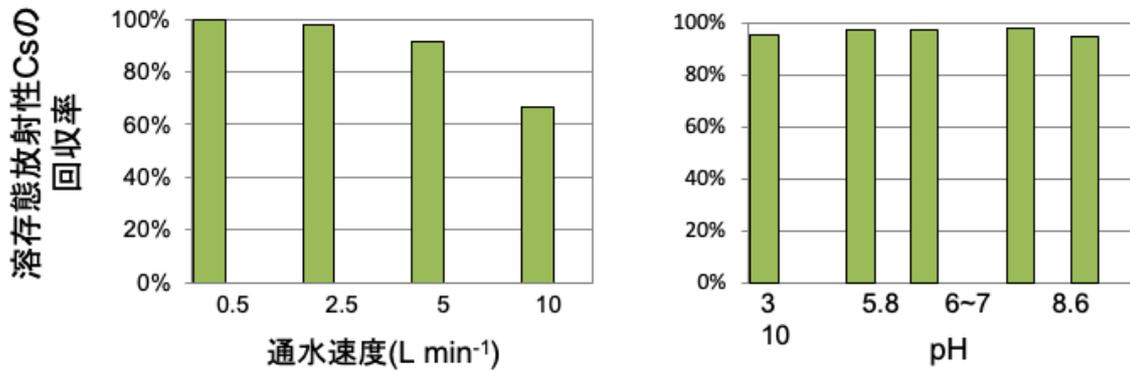
高さ 4cm、長さ 480cm
の亜鉛置換体プルシアン
ブルーを担持した不
織布をロール状にして、
カートリッジ内に封入



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)

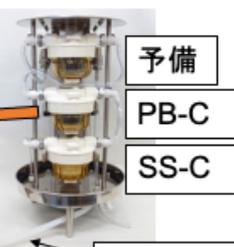
- (1) 亜鉛置換体PBカートリッジの通水速度、pHに対する基本的な性能を示す。
- (2) 通水速度が2.5 L/minでも97%以上の溶存態放射性Csの回収が可能である。
- (3) pHが3～10までの範囲で95%以上の溶存態放射性Csの回収が可能である。
- (4) 100L程度までの通水量であれば、平均95%以上の溶存態放射性Csの回収が可能である。
- (5) 銅置換体PBカートリッジは、亜鉛置換体PBカートリッジよりも性能が良い。

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。



給水チューブ



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。



実際には、カートリッジはビニール袋に入れる。



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)

水中Cs濃度(Bq/L)

= 分析結果(Bq/kg) × 補正係数 × 重量(kg) / 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。

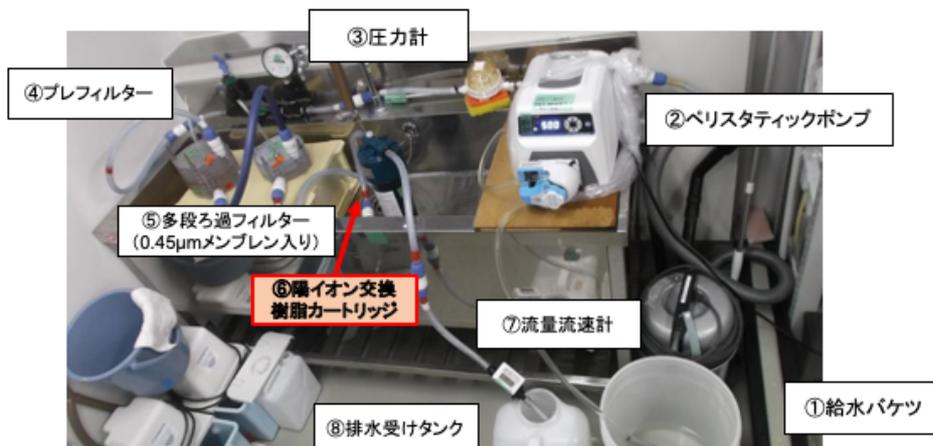
・流量流速計:通水速度が上限を超えないよう監視するために用いる。積算流量も同時に記憶できる機種が使いやすい。たとえば愛知時計社製 微量流量計 OF10ZZWNなど。

・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。



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。



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。

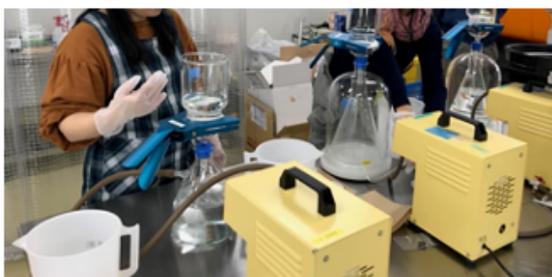
- ここまでに示した4種の前処理手法および固層抽出ディスク法の測定精度について述べる。
- 河川水を用いて、低濃度の溶存態放射性セシウムの定量についての精度評価試験を実施した。
- 21機関が参加し、5種類の前処理手法(本書で述べた4手法および固相抽出ディスク法)が採用された。
- 各参加機関は、10Lの同一試料を3検体ずつ測定した。
- 全参加機関の ^{137}Cs の測定結果はZスコア ± 2 以内におさまりすべての濃縮法について良い再現精度が確認された。

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。

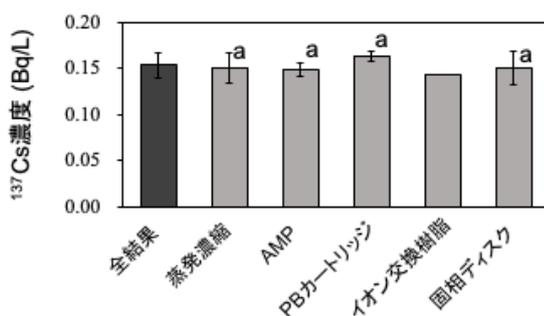
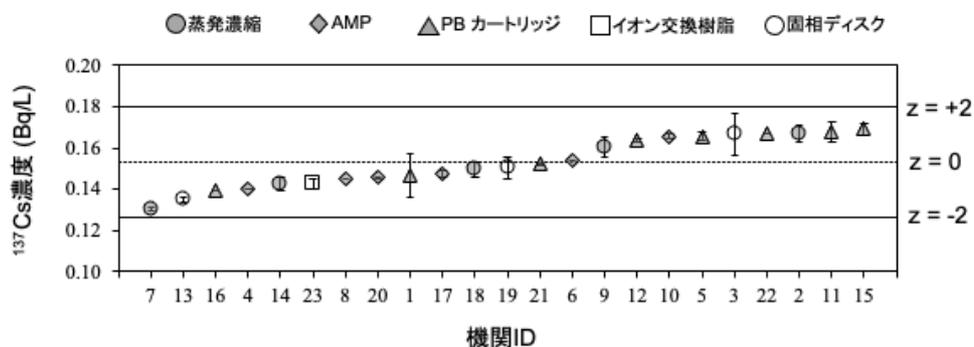
各参加機関が採用した前処理手法は5種(PBフィルターカートリッジ、AMP、蒸発、イオン交換樹脂および固相抽出ディスク法)であり、21機関が合計68の検体の分析を行った。

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

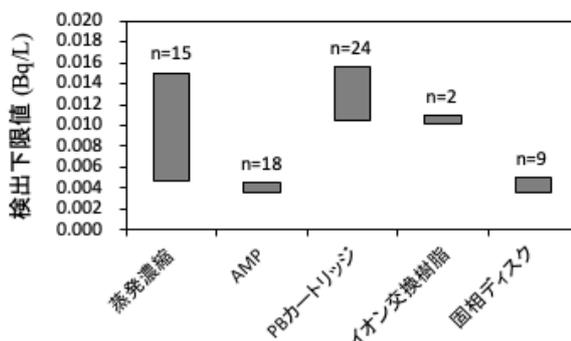
精度評価試験



- 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。 ^{137}Cs 濃度の平均±標準偏差(範囲)は、 0.153 ± 0.013 ($0.131 \sim 0.169$)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.