放射能測定法シリーズ　12

プルトニウム分析法

平成２年改訂

文部科学省

目　次

第1章　序論

わが国における環境放射能調査は、当初核爆発実験による放射性降下物を主体として実施されてきた。現在では、原子力発電所、核燃料再処理施設等の原子力平和利用施設から排出される放射性核種の放射能レベルを把握する必要があり、各都道府県衛生研究所をはじめ、関連ある機関においてモニタリングが行われており、この目的に適した分析法マニュアルの作成が望まれている。

従来の「プルトニウム分析法」は、昭和54年に発行されたものであるが、その後の分析手法および測定機器の進歩に伴い、これに対応するため、今回、改訂を行った。

本マニュアルは、超ウラン元素である $^{239+240}Pu$*1の分析、測定法を定めたものであるが、$^{239+240}Pu$と同時に^{238}Puを測定できる*2。

本マニュアルの対象試料は、水試料、灰試料、土試料、降下物、大気浮遊じん、焼結プルトニウムを含む環境試料である。

分析方法は、各対象試料に応じた前処理・濃縮を行ったのち、イオン交換法または溶媒抽出法を適用した化学分離を行い、プルトニウムを分離精製し、ステンレス鋼板上に電着して計測試料とする。計測試料について、シリコン半導体検出器によるα線スペクトル測定を行うことによりプルトニウムを定量する。

今回の改訂に当たっては、従来の濃縮・溶解、分離・精製、電着方法等の分析操作手順および測定方法について改良を行った。また、プルトニウムの定量に使用する標準溶液*3として^{236}Puの他に、より低エネルギー側にピークのある^{242}Puを追加し、さらにα線スペクトロメトリーにおいては、計測時間を指定することによりデータの統一性をはかった。

---

*1　^{239}Puと^{240}Puはそれぞれの放出するα線のエネルギー（付録2参照）がほぼ等しく、通常のα線スペクトロメトリーだけでは区別して定量できない。このため両核種の合計量として定量する方法がとられる。

*2　液体シンチレーションカウンタにより^{238}Pu＋^{239}Pu＋^{240}Puの合計として定量することができる。（科学技術庁：放射能測定法シリーズ２３「液体のシンチレーションカウンタによる放射性核種分析法（平成２年）参照）

*3　プルトニウムは、核燃料物質として定義されており、量に関係なく「核原料物質、核燃料物質および原子炉の規制に関する法律」により規制される。本法でトレーサ等の目的で使用する^{242}Puまたは^{236}Puは、科学技術庁原子力安全局核燃料規制課に対して核燃料物質使用許可申請を行う必要がある。

また分析法の示す内容が理解できるように、新たに解説を設けた。本分析法によって実施した場合の供試量とその際の分析目標レベルを表－１に示す。なお、分析試料の採取ならびにその調製方法については、別に発行されている　「環境試料採取法」*4によるものとする。

表－１　　供試量と分析目標レベル

試料名	供試量	分析目標レベル*	
水試料	100ℓ	2×10^{-2}	mBq／ℓ
灰試料	（500g生～１kg生）相当	4～2	mBq／kg生
土試料	50ｇ乾土	4×10	mBq／kg乾土
降下物	$0.5m^2$、１箇月	4	mBq／m^2
大気浮遊じん	10^4m^3	2×10^{-4}	mBq／m^3

＊ 計数効率：20％、測定時間：24時間、核種からのα線の全計数値が計数誤差の３倍とした場合

*4　科学技術庁：放射能測定法シリーズ16　「環境試料採取法」（昭和58年）

第２章　　水試料

試料は、陸水（湖沼水、河川水、水道水等）、海水等を対象とする。なお、降下物については第５章に記載する。

あらかじめ硝酸で酸性とした試料に鉄（Ⅲ）担体を加え、プルトニウムを水酸化鉄（Ⅲ）に共沈させその後、陰イオン交換またはＴＯＡ－キシレン抽出によりプルトニウムを分離,精製する。精製した試料中のプルトニウムを、ステンレス鋼板上に電着してα線計測用試料とし、シリコン半導体検出器によるα線スペクトロメトリーによって定量する。なお、放射能量と化学収率を求めるため、あらかじめ試料に^{242}Pu(または^{236}Pu)標準溶液を一定量加えておく。試料の化学分離から電着終了までに要する時間は、イオン交換法で約30時間、溶媒抽出法で約20時間である。供試量 100 ℓ で本法を実施した場合、分析目標レベルは 2×10^{-2} mBq／ℓ である。

２．１　試薬、器具および装置

2.1.1 試　薬

(1) 標準溶液および担体溶液

^{242}Puまたは ^{236}Pu標準溶液（0.02Bq/ mℓ）

鉄（Ⅲ）担体溶液（50mgFe^{3+}／mℓ）

(2) 酸

硝酸，硝酸(3+2)

塩酸，塩酸(5+1)

過酸化水素水(30%)

過塩素酸(70%)

(3) 塩基

アンモニア水

(4) 有機試薬

キシレン

TOA（トリ－n－オクチルアミン）－キシレン溶液（10W/V%）

(5) 混合溶液

ヨウ化アンモニウム溶液（ 5W/V%）－塩酸　混液〔29＋71〕

(6) 指示薬

フェノールフタレイン－エチルアルコール溶液（ 0.5W/V%）

(7) 陰イオン交換樹脂*[1]

Dowex® 1-X8　(100～200mesh)

2.1.2 器　具

ポリエチレン製容器（容量 100ℓ用）

分離型フィルタ

分液漏斗(100～500mℓ)

イオン交換樹脂カラム（内径 10～15mm、高さ 10～15cm）

2.1.3 装　置

遠心分離器

アスピレータ

振とう器

---

*[1]　陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については　第１０章　試薬の調製を参照

2．2　分析操作

2.2.1　試料の前処理

(1)　あらかじめ硝酸酸性とした試料 100ℓ をポリエチレン製容器（容量 100ℓ）にはかり取り[*2]、鉄（Ⅲ）担体溶液（50mgFe^{3+}／mℓ）50mℓを撹拌しながら加える。

(2)　^{242}Puまたは ^{236}Pu標準溶液（ 0.02Bq/mℓ）を正確に加え、よく撹拌した後、1時間以上放置する。

(3)　フェノールフタレイン－エチルアルコール溶液（ 0.5W/V%）2 mℓを加える。撹拌しながら、試料水が赤色を呈するまでアンモニア水を加える。

(4)　水酸化鉄（Ⅲ）の沈殿が沈降するまで放置した後、傾斜法により上澄み液を捨て、沈殿を残液と共に 5ℓ ビーカに移し、静置する。

(5)　上澄み液を捨て、沈殿を残液とともに 1ℓ または 2ℓ ビーカに移し、加熱して沈殿を熟成する。

(6)　放冷後、上澄み液を捨て、沈殿を残液と共に遠沈管に移し、3000rpm で約10分遠心分離を行い、上澄み液を捨てる。

(7)　硝酸(3+2)　100mℓを沈殿に加え、加熱溶解する。

(8)　温かいうちに、ガラス繊維ろ紙（GA-100）で吸引ろ過する。ろ紙上の残留物は、少量の温硝酸(3+2) で洗浄する[*3]。

(9)　ろ液と洗液を合わせ、シロップ状になるまで加熱濃縮する[*4]。

[*2]　試料が著しく濁っている場合には、ろ紙（５種Ａ）でろ過し、ろ液について分析を行う。

[*3]　冷えるとプルトニウムが不溶性ケイ酸塩等に取り込まれ、化学収率が悪くなることがある。ろ過時には硝酸の飛散に注意する。

[*4]　乾固するとプルトニウムが不溶性ケイ酸塩等に取り込まれ、化学収率が悪くなることがある。

(10) 濃縮した溶液が温かいうちに、硝酸(3+2)　100mℓと過酸化水素水 1mℓを加え加熱する*[5]。　発泡がなくなるまで充分加熱し、過酸化水素を分解する*[6]。

(11) 放冷後、不溶物があればガラス繊維ろ紙(GA-100)で吸引ろ過し、ろ液は 300mℓビーカに受ける。残渣は、少量の硝酸(3+2) で洗浄し、洗液はろ液に合わせる。

2.2.2 プルトニウムの分離

A. 陰イオン交換法

(1) 2.2.1 (11)で得られた試料溶液を、硝酸系陰イオン交換樹脂カラム(Dowex® 1-X8, 100～200mesh, 樹脂高 7cm) *[7]に毎分 2mℓ以下の流速で流し、硝酸(3+2) 120mℓで洗浄する。

(2) 塩酸(5+1)　300mℓでカラムを洗浄する。

(3) ヨウ化アンモニウム溶液－塩酸　混液　50mℓでプルトニウムを溶離する。毎分 1mℓ以下の流速で20mℓ流した後、コックを止めて30分～60分放置*[8]し、さらに30mℓ流す。

(4) 溶出液を蒸発乾固し、硝酸 5mℓと過塩素酸 1mℓで乾固物を加熱溶解後、過塩素酸の白煙が発生しなくなるまで蒸発乾固し*[9]　、電着用試料とする。

(5) 第８章　電着方法　に従って電着操作を行い、α線計測試料を作製する。

---

*[5] 過酸化水素水でプルトニウムをＰｕ（Ⅳ）にそろえる。

*[6] 過酸化水素の分解が不充分であると、プルトニウムの分離が不完全となり、化学収率が悪くなる。

*[7] 陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については　第１０章　試薬の調製　を参照

*[8] Pu（Ⅳ）をPu（Ⅲ）に還元するための時間である。
(1)～(3)は連続しておこなう。

*[9] 乾固物が着色している場合には、さらに硝酸 1mℓと過酸化水素水数滴を加え、乾固する。

B．ＴＯＡ－キシレン抽出法

(1) 2.2.1 (11)で得られた試料溶液を、その量に応じて 200～ 500mℓの分液漏斗に移す。ＴＯＡ－キシレン溶液（10W/V%）50mℓを加え、２～３分間振り混ぜ、プルトニウムを有機層に抽出する。

(2) 水層は別の分液漏斗に移し、ＴＯＡ－キシレン溶液　30mℓを加え２～３分振り混ぜる。有機層は、(1)で得られた有機層に合わせる。

(3) 有機層に硝酸(3+2)　100mℓを加え２～３分振り混ぜ、有機層を洗浄する。

(4) 有機層をさらに硝酸(3+2)　100mℓで１回、塩酸(5+1)　100mℓで２回洗浄する。洗液は捨てる。

(5) 有機層にヨウ化アンモニウム溶液－塩酸　混液　40mℓを加え、２～３分間振り混ぜ、プルトニウムを水層に逆抽出し、水層を別の分液漏斗に移す。この操作をもう一度繰り返し、水層を合わせる。

(6) 水層にキシレン　30mℓを加え２～３分間振り混ぜ、洗浄する。

(7) 水層はビーカに受け蒸発乾固する。放冷後、硝酸 5mℓと過塩素酸数滴を加え、乾固物を加熱溶解後、過塩素酸の白煙が発生しなくなるまで蒸発乾固し*[10]、電着用試料とする。

(8) 第８章　電着方法　に従って電着操作を行い、α線計測用試料を作製する。

---

*[10] 乾固物が着色している場合には、さらに硝酸 1mℓと過酸化水素水数滴を加え、乾固する。

第 3 章　灰試料

穀類、野菜類、茶、牛乳、牧草、淡水産生物、日常食、海産生物等を 105℃で乾燥後、450℃で２４時間灰化したものを対象とする。

試料を硝酸に溶解した後、陰イオン交換またはＴＯＡ－キシレン抽出によりプルトニウムを分離，精製する。精製した試料中のプルトニウムを、ステンレス鋼板上に電着してα線計測用試料とし、シリコン半導体検出器によるα線スペクトロメトリーによって定量する。なお、放射能量と化学収率を求めるため、あらかじめ試料に^{242}Pu(または^{236}Pu)標準溶液を一定量加えておく。試料の化学分離から電着終了までに要する時間は、イオン交換法で約30時間、溶媒抽出－イオン交換法で約20時間である。また供試量 500ｇ生～１kg生で本法を実施した場合、分析目標レベルは（ 4～ 2）mBq／kg生である。

3．1　試薬、器具および装置

3.1.1　試　薬

(1) 標準溶液および担体溶液

^{242}Puまたは ^{236}Pu標準溶液（0.02Bq/ mℓ）

(2) 酸

硝酸，硝酸(3+2)

塩酸，塩酸(5+1)

過酸化水素水(30%)

過塩素酸(70%)

(3) 有機試薬

キシレン

ＴＯＡ（トリ－ｎ－オクチルアミン）－キシレン溶液（10W/V%)

(4) 混合溶液

ヨウ化アンモニウム溶液（ 5W/V%）－塩酸　混液〔29＋71〕

(5) 陰イオン交換樹脂*1

Dowex® 1-X8　(100～200mesh)

3.1.2　器　具

分離型フィルタ

分液漏斗(100～500mℓ)

イオン交換樹脂カラム（内径 10～15mm、高さ 10～15cm）

3.1.3　装　置

遠心分離器

アスピレータ

振とう器

3．2　分析操作

3.2.1　試料の前処理

(1) 灰試料を１ℓビーカに量り取り*2 少量の水で湿す。

(2) ^{242}Puまたは ^{236}Pu標準溶液（ 0.02Bq/mℓ） 2mℓを正確に加える。

(3) 硝酸 50mℓを発泡に注意しながら徐々に加え、時計皿をしてホットプレート上または砂浴上で蒸発乾固する。

---

*1　陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については　第１０章　試薬の調製を参照

*2　供試量の目安としては、灰分率が４％未満の試料は生 500ｇ～１kg相当の灰を、４％以上の試料は灰 20gとする。

(4) 乾固物に過酸化水素水 10mlを発泡に注意しながら徐々に加え*3、有機物を分解する。蒸発乾固直前に、硝酸を加え蒸発乾固する。試料が白色になるまでこの操作を繰り返す*4。

(5) 乾固物に硝酸(3+2) 150mlを加え、加熱溶解する。放冷後、ガラス繊維ろ紙(GA-100)で吸引ろ過し、ろ液は 300mlビーカに受ける。少量の硝酸(3+2) で洗浄し、洗液はろ液に合わせる。

3.2.2 プルトニウムの分離

A. 陰イオン交換法

(1) 3.2.1 (5)で得られた試料溶液を、硝酸系陰イオン交換樹脂カラム(Dowex® 1-X8, 100～200mesh, 樹脂高 7cm) *5に毎分 2ml以下の流速で流し、硝酸(3+2) 120mlで洗浄する。

(2) 塩酸(5+1) 300mlでカラムを洗浄する。

(3) ヨウ化アンモニウム溶液－塩酸 混液 50mlでプルトニウムを溶離する。毎分 1ml以下の流速で20ml流した後、コックを止めて30分～60分放置*6し、さらに30ml流す。

(4) 溶出液を蒸発乾固し、硝酸 5mlと過塩素酸 1mlで乾固物を加熱溶解後、過塩素酸の白煙が発生しなくなるまで蒸発乾固し*7、電着用試料とする。

(5) 第8章 電着方法 に従って電着操作を行い、α線計測試料を作製する。

---

*3 過酸化水素水でプルトニウムをＰｕ（Ⅳ）にそろえる。

*4 米、茶等は紫色になることもある。

*5 陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については 第１０章 試薬の調製 を参照

Pu（Ⅳ）をPu（Ⅲ）に還元するための時間である。

*6 (1)～(3)は連続しておこなう。

*7 乾固物が着色している場合には、さらに硝酸 1mlと過酸化水素水数滴を加え、乾固する。

B. ＴＯＡ－キシレン抽出法

(1) 3.2.1 (5)で得られた試料溶液を、その量に応じて 200～ 500mℓの分液漏斗に移す。ＴＯＡ－キシレン溶液（10W/V%） 50mℓを加え２～３分間振り混ぜ、プルトニウムを有機層に抽出する。

(2) 水層は別の分液漏斗に移し、ＴＯＡ－キシレン溶液　30mℓを加え、２～３分振り混ぜる。有機層は、(1)で得られた有機層に合わせる。

(3) 有機層に硝酸(3+2)　100mℓを加え２～３分振り混ぜ、有機層を洗浄する。

(4) 有機層をさらに硝酸(3+2)　100mℓで１回、塩酸(5+1)　100mℓで２回洗浄する。洗液は捨てる。

(5) 有機層にヨウ化アンモニウム溶液－塩酸　混液　40mℓを加え、２～３分間振り混ぜ、プルトニウムを水層に逆抽出し、水層を別の分液漏斗に移す。この操作をもう一度繰り返し、水層を合わせる。

(6) 水層にキシレン　30mℓを加え２～３分間振り混ぜ、洗浄する。

(7) 水層はビーカに受け蒸発乾固する。放冷後、硝酸 5mℓと過塩素酸数滴を加え、乾固物を加熱溶解後、過塩素酸の白煙が発生しなくなるまで蒸発乾固し[*8]、電着用試料とする。

(8) 第８章　電着方法　に従って電着操作を行い、α線計測用試料を作製する。

[*8] 乾固物が着色している場合には、さらに硝酸 1mℓと過酸化水素水数滴を加え、乾固する。

第 4 章　土試料

土試料は、土壌、河底土、湖底土、海底土等である。ただし、焼結プルトニウムを含む試料については第７章による。

試料は電気炉を使用し 500℃で４時間加熱した後、硝酸で煮沸浸出する。その後、陰イオン交換またはＴＯＡ－キシレン抽出によりプルトニウムを分離、精製する。精製した試料中のプルトニウムは、ステンレス鋼板上に電着してα線計測用試料とし、シリコン半導体検出器によるα線スペクトロメトリーによって定量する。なお、放射能量と化学収率を求めるため、あらかじめ試料に^{242}Pu(または^{236}Pu)標準溶液を一定量加えておく。

試料の化学分離から電着終了までに要する時間は、イオン交換法で約40時間、溶媒抽出－イオン交換法で約30時間である。また供試量50ｇ乾土で本法を実施した場合、分析目標レベルは40mBq／kg乾土である。

4．1　試薬、器具および装置

4.1.1　試　薬

(1) 標準溶液および担体溶液

^{242}Puまたは ^{236}Pu標準溶液（0.02Bq/ mℓ）

(2) 酸

硝酸，硝酸(3+2)

塩酸，塩酸(5+1)

過酸化水素水(30%)

過塩素酸(70%)

(3) 有機試薬

オクチルアルコール

キシレン

ＴＯＡ（トリ－ｎ－オクチルアミン）－キシレン溶液（10W/V%)

(4) 混合溶液

ヨウ化アンモニウム溶液（ 5W/V%）－塩酸　混液〔29＋71〕

(5) 陰イオン交換樹脂*[1]

Dowex® 1-X8　(100～200mesh)

4.1.2　器　具

磁製皿（外径 12cm ）

分離型フィルタ

分液漏斗(100～500mℓ)

イオン交換樹脂カラム（内径 10～15mm、高さ 10～15cm）

4.1.3　装　置

遠心分離器

アスピレータ

振とう器

電気炉

---

*[1]　陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については　第１０章　試薬の調製を参照

4．2　分析操作

4.2.1　試料の分解

(1) 乾燥細土50ｇを磁製皿（外径　12cm）に量り取り、電気炉に入れて 500℃で約４時間加熱し、有機物を分解する*2。

(2) 放冷後、１ℓビーカに移し ^{242}Puまたは ^{236}Pu標準溶液（ 0.02Bq/mℓ）2 mℓを正確に加える。

(3) 硝酸(3+2) 約 250mℓを発泡に注意しながら徐々に加える。発泡が激しくビーカからあふれる恐れがある場合は、オクチルアルコール数滴を加える。

(4) 時計皿をしてホットプレート上または砂浴上で、ときどき攪拌しながら２時間煮沸する。

(5) 温いうちに、ガラス繊維ろ紙（GA-100）で吸引ろ過する。ろ紙上の残留物は、少量の硝酸(3+2) で洗浄する*3。

(6) ろ液と洗液を合わせ、シロップ状になるまで加熱濃縮する*4。

(7) 濃縮した溶液が温かいうちに、硝酸(3+2)　100mℓと過酸化水素水 1mℓを加えて加熱する*5。発泡がなくなるまで充分加熱し、過酸化水素を分解する*6。

(8) 放冷後、不溶物があればガラス繊維ろ紙（GA-100）で吸引ろ過し、ろ液は 500mℓビーカに受ける。少量の硝酸(3+2) で洗浄し、洗液はろ液に合わせる。

---

*2　解説２「土壌試料の加熱温度とプルトニウムの抽出率」を参照。

*3　冷えるとプルトニウムが不溶性ケイ酸塩等に取り込まれ、化学収率が悪くなることがある。ろ過時には硝酸の飛散に注意する。

*4　乾固するとプルトニウムが不溶性ケイ酸塩等に取り込まれ、化学収率が悪くなることがある。

*5　過酸化水素水でプルトニウムをＰｕ（Ⅳ）にそろえる。

*6　過酸化水素の分解が不充分であると、以後のイオン交換樹脂カラムによるプルトニウムの分離が不完全となり、化学収率が悪くなる。

4.2.2 プルトニウムの分離

A．陰イオン交換法

(1) 4.2.1 (8)で得られた試料溶液を、硝酸系陰イオン交換樹脂カラム(Dowex® 1-X8, 100～200mesh, 樹脂高 7cm) *7に毎分 2mℓ以下の流速で流し、硝酸(3+2) 120mℓで洗浄する。

(2) 塩酸(5+1) 300mℓでカラムを洗浄する。

(3) ヨウ化アンモニウム溶液－塩酸 混液 50mℓでプルトニウムを溶離する。毎分 1mℓ以下の流速で20mℓ流した後、コックを止めて30分～60分放置*8し、さらに30mℓ流す。

(4) 溶出液を蒸発乾固し、硝酸 5mℓと過塩素酸 1mℓで乾固物を加熱溶解後、過塩素酸の白煙が発生しなくなるまで蒸発乾固し*9、電着用試料とする。

(5) 第8章 電着方法 に従って電着操作を行い、α線計測試料を作製する。

---

*7 陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については 第１０章 試薬の調製 を参照。

*8 Pu（Ⅳ）をPu（Ⅲ）に還元するための時間である。
(1)～(3)は連続しておこなう。

*9 乾固物が着色している場合には、さらに硝酸 1mℓと過酸化水素水数滴を加え、乾固する。

B．ＴＯＡ－キシレン抽出法

(1) 4.2.1 (8)で得られた試料溶液を、その量に応じて 200～ 500mlの分液漏斗に移す。ＴＯＡ－キシレン溶液（10W/V%）50mlを加え２～３分間振り混ぜ、プルトニウムを有機層に抽出する。

(2) 水層は別の分液漏斗に移し、ＴＯＡ－キシレン溶液　30mlを加え、２～３分振り混ぜる。有機層は、(1)で得られた有機層に合わせる。

(3) 有機層に硝酸(3+2)　100mlを加え２～３分振り混ぜ、有機層を洗浄する。

(4) 有機層をさらに硝酸(3+2)　100mlで１回、塩酸(5+1)　100mlで２回洗浄する。洗液は捨てる。

(5) 有機層にヨウ化アンモニウム溶液－塩酸　混液　40mlを加え、２～３分間振り混ぜ、プルトニウムを水層に逆抽出し、水層を別の分液漏斗に移す。この操作をもう一度繰り返し、水層を合わせる。

(6) 水層にキシレン　30mlを加え２～３分間振り混ぜ、洗浄する。

(7) 水層はビーカに受け蒸発乾固する。放冷後、硝酸 5mlと過塩素酸数滴を加え、乾固物を加熱溶解後、過塩素酸の白煙が発生しなくなるまで蒸発乾固し*10 、電着用試料とする。

(8) 第８章　電着方法　に従って電着操作を行い、α線計測用試料を作製する。

---

*10 乾固物が着色している場合には、さらに硝酸 1mlと過酸化水素水数滴を加え、乾固する。

第 5 章　降 下 物

降下物試料は、水盤に捕集された大気浮遊じんと降水である。

水盤に溜まった水の量が10ℓ程度までの試料には蒸発濃縮法が簡便であるが、試料水が10ℓ以上の場合には水酸化鉄（Ⅲ）共沈法が適している。

降下物を蒸発濃縮法または水酸化鉄（Ⅲ）共沈法により濃縮した後、硝酸酸性溶液とし、陰イオン交換またはＴＯＡ－キシレン抽出によりプルトニウムを分離，精製する。精製した試料中のプルトニウムを、ステンレス鋼板上に電着してα線計測用試料とし、シリコン半導体検出器によるα線スペクトロメトリーによって定量する。なお、放射能量と化学収率を求めるため、あらかじめ試料に^{242}Pu(または^{236}Pu)標準溶液を一定量加えておく。試料の化学分離から電着終了までに要する時間は、イオン交換法で約40時間、溶媒抽出－イオン交換法で約30時間である。また受水面積 0.5m^{2}で１ヵ月間の降下量を供試量として本法を実施した場合、分析目標レベルは 4mBq ／m^{2}である。

5．1　試薬、器具および装置

5.1.1　試　薬

(1) 標準溶液および担体溶液

^{242}Puまたは ^{236}Pu標準溶液（0.02Bq/ mℓ）

鉄（Ⅲ）担体溶液（50mgFe^{3+}／mℓ）

(2) 酸

硝酸，硝酸(3+2)

塩酸，塩酸(5+1)

過酸化水素水(30%)

過塩素酸(70%)

(3) 塩基

アンモニア水

(4) 有機試薬

キシレン

ＴＯＡ（トリ－ｎ－オクチルアミン）－キシレン溶液（10W/V%）

(5) 混合溶液

ヨウ化アンモニウム溶液（ 5W/V%）－塩酸　混液〔29＋71〕

(6) 指示薬

フェノールフタレイン－エチルアルコール溶液（ 0.5W/V%）

(7) 陰イオン交換樹脂*[1]

Dowex® 1-Ｘ8　(100～200mesh)

5.1.2　器　具

ポリエチレン製容器（容量 100ℓ）

分離型フィルタ

分液漏斗(100～500mℓ)

イオン交換樹脂カラム（内径 10～15mm、高さ 10～15cm）

5.1.3　装　置

遠心分離器

アスピレータ

振とう器

---

*[1]　陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については　第１０章　試薬の調製を参照

5．2　分析操作

降下物中のプルトニウムをあらかじめ濃縮するために、蒸発濃縮法または水酸化鉄（Ⅲ）共沈法を行ってからプルトニウムを分離，精製する。

5.2.1　試料の濃縮、分解

A．蒸発濃縮法

⑴　採取した降下物、試料全量を、その量に応じたビーカに移す。硝酸を試料水1ℓ当たり1㎖の割合で試料に加え撹拌する。

⑵　^{242}Puまたは^{236}Pu標準溶液(0.02Bq/㎖) 2㎖を正確に加え、よく撹拌する。

⑶　試料が5ℓ以下の場合はそのまま、5ℓ以上の場合は5ℓビーカに順次入れ、ガスコンロまたはホットプレート上で蒸発濃縮する。

⑷　濃縮した試料は500㎖ビーカに移し、硝酸50㎖を加えホットプレート上または砂浴上で蒸発乾固する。

⑸　乾固物に過塩素酸10㎖を発泡に注意しながら徐々に加え、有機物を分解する。蒸発乾固直前に、硝酸を加え、蒸発乾固する。

⑹　放冷後、硝酸(3+2) 100㎖と過酸化水素水1㎖を加え*2、時計皿をしてホットプレート上で加熱溶解し過酸化水素を分解する*3。

⑺　放冷後、不溶物があればガラス繊維ろ紙（GA-100）で吸引ろ過し、ろ液は300㎖ビーカに受ける。少量の硝酸(3+2)で洗浄し、洗液はろ液に合わせ、プルトニウム分析用試料とする。

---

*2　過酸化水素水でプルトニウムをＰｕ（Ⅳ）にそろえる。

*3　過酸化水素の分解が不充分だと、プルトニウムの分離が不完全となり、化学収率が悪くなる。

B．水酸化鉄（Ⅲ）共沈法

(1) 採取した降下物、試料全量を、その量に応じたポリエチレン製容器に移す。硝酸を試料水１ℓ当たり１mℓの割合で試料に加え、撹拌する。

(2) ^{242}Puまたは ^{236}Pu標準溶液（0.02Bq／mℓ） 2mℓを正確に加え、よく撹拌する。

(3) 鉄（Ⅲ）担体溶液（50mgFe^{3+}／mℓ）を試料水１ℓ当たり0.2mℓの割合で加え、撹拌した後、１時間以上放置する。

(4) フェノールフタレイン－エチルアルコール溶液（ 0.5W/V%）2 mℓを加え、撹拌しながら、試料水が赤色を呈するまでアンモニア水を加える。

(5) 水酸化鉄（Ⅲ）の沈殿が沈降するまで放置した後、上澄み液を捨て、沈殿を残液と共に 5ℓビーカに移し、静置する。

(6) 上澄み液を捨て、沈殿を残液とともに 1ℓまたは 2ℓビーカに移し、加熱して沈殿を熟成する。

(7) 放冷後、上澄み液を捨て、沈殿を残液と共に遠沈管に移し、3000rpm で約10分遠心分離を行い、上澄み液を捨てる。

(8) 沈殿に硝酸を加え加熱溶解後、蒸発乾固する。

(9) 放冷後、硝酸(3+2) 10mℓと過酸化水素水 10 mℓを発泡に注意しながら徐々に加え[*4]、有機物を分解する。蒸発乾固直前に、硝酸を加え蒸発乾固する。

(10) 放冷後、硝酸(3+2) 100 mℓを加え、時計皿をしてホットプレート上で加熱溶解する。

(11) 放冷後、不溶物があればガラス繊維ろ紙（GA-100）で吸引ろ過し、ろ液は 300mℓビーカに受ける。ろ紙上の残留物は、少量の硝酸(3+2) で洗浄し、洗液はろ液に合わせ、プルトニウム分析用試料とする。

[*4] 過酸化水素水でプルトニウムをＰｕ（Ⅳ）にそろえる。

5.2.2 プルトニウムの分離

A. 陰イオン交換法

(1) 5.2.1 A(7)または5.2.1 B(10)で得られた試料溶液を、硝酸系陰イオン交換樹脂カラム(Dowex® 1-X8, 100～200mesh, 樹脂高 7cm) *5に毎分 2mℓ以下の流速で流し、硝酸(3+2) 120mℓで洗浄する。

(2) 塩酸(5+1) 300mℓでカラムを洗浄する。

(3) ヨウ化アンモニウム溶液－塩酸 混液 50mℓでプルトニウムを溶離する。毎分 1mℓ以下の流速で20mℓ流した後、コックを止めて30分～60分放置*6し、さらに30mℓ流す。

(4) 溶出液を蒸発乾固し、硝酸 5mℓと過塩素酸 1mℓで乾固物を加熱溶解後、過塩素酸の白煙が発生しなくなるまで蒸発乾固し*7、電着用試料とする。

(5) 第8章 電着方法 に従って電着操作を行い、α線計測試料を作製する。

---

*5 陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については 第10章 試薬の調製 を参照

*6 Pu（Ⅳ）をPu（Ⅲ）に還元するための時間である。
(1)～(3)は連続しておこなう。

*7 乾固物が着色している場合には、さらに硝酸 1mℓと過酸化水素水数滴を加え、乾固する。

B．ＴＯＡ－キシレン抽出法

(1) 5.2.1 A(7)または5.2.1 B(10)で得られた試料溶液を、その量に応じて 200～500mℓの分液漏斗に移す。ＴＯＡ－キシレン溶液（10W/V%）50mℓを加え２～３分間振り混ぜ、プルトニウムを有機層に抽出する。

(2) 水層は別の分液漏斗に移し、ＴＯＡ－キシレン溶液　30mℓを加え、２～３分振り混ぜる。有機層は、(1)で得られた有機層に合わせる。

(3) 有機層に硝酸(3+2)　100mℓを加え２～３分振り混ぜ、有機層を洗浄する。

(4) 有機層をさらに硝酸(3+2)　100mℓで１回、塩酸(5+1)　100mℓで２回洗浄する。洗液は捨てる。

(5) 有機層にヨウ化アンモニウム溶液－塩酸　混液　40mℓを加え、２～３分間振り混ぜ、プルトニウムを水層に逆抽出し、水層を別の分液漏斗に移す。この操作をもう一度繰り返し、水層を合わせる。

(6) 水層にキシレン　30mℓを加え２～３分間振り混ぜ、洗浄する。

(7) 水層はビーカに受け蒸発乾固する。放冷後、硝酸 5mℓと過塩素酸数滴を加え乾固物を加熱溶解後、過塩素酸の白煙が発生しなくなるまで蒸発乾固し*8、電着用試料とする。

(8) 第８章　電着方法　に従って電着操作を行い、α線計測用試料を作製する。

---

*8 乾固物が着色している場合には、さらに硝酸 1mℓと過酸化水素水数滴を加え、乾固する。

第６章　　大気浮遊じん

固定ろ紙または連続移動ろ紙で集じんした大気中の浮遊じんを対象試料とする。ただし、焼結プルトニウムを含む試料については第７章による。

試料は電気炉を使用し 450℃で24時間加熱した後、硝酸で浸出する。その後、陰イオン交換またはＴＯＡ－キシレン抽出によりプルトニウムを分離，精製する。精製した試料中のプルトニウムを、ステンレス鋼板上に電着してα線計測用試料とし、シリコン半導体検出器によるα線スペクトロメトリーによって定量する。なお、放射能量と化学収率を求めるため、あらかじめ試料に^{242}Pu(または^{236}Pu)標準溶液を一定量加えておく。試料の化学分離から電着終了までに要する時間は、陰イオン交換法で約 50時間、溶媒抽出法で約30時間である。また空気集じん量 10^4m^{3}で本法を実施した場合、分析目標レベルは２×10^{-4} mBq／m^{3}である。

６．１　試薬、器具および装置

6.1.1　試　薬

(1) 標準溶液および担体溶液

^{242}Puまたは ^{236}Pu標準溶液（0.02Bq/ mℓ）

(2) 酸

硝酸，硝酸(3+2)

塩酸，塩酸(5+1)

過酸化水素水(30%)

過塩素酸(70%)

(3) 有機試薬

キシレン

ＴＯＡ（トリ－ｎ－オクチルアミン）－キシレン溶液（10W/V%)

(4) 混合溶液

ヨウ化アンモニウム溶液（ 5W/V%）－塩酸　混液〔29＋71〕

(5) 陰イオン交換樹脂*[1]

Dowex® 1-X8 (100～200mesh)

6.1.2 器 具

分離型フィルタ

分液漏斗(100～500mℓ)

イオン交換樹脂カラム（内径 10～15mm、高さ 10～15cm)

6.1.3 装 置

遠心分離器

アスピレータ

振とう器

---

*[1] 陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については 第１０章 試薬の調製を参照

6．2　分析操作

6.2.1　試料の分解

(1)　試料*[2]を２～３ℓビーカに入れ、 ^{242}Puまたは ^{236}Pu標準溶液（ 0.02Bq/mℓ） 2mℓを正確に加える。

(2)　ろ紙の量に従って硝酸(3+2) 1 ～1.5 ℓを加え、時計皿をしてホットプレート上または砂浴上で、突沸しないように注意しながら３時間煮沸する。

(3)　温かいうちに、ガラス繊維ろ紙（GA-100）で吸引ろ過し、ろ液は３ℓビーカに受ける。ろ紙上の残留物は、少量の硝酸(3+2) で洗浄し*[4]、洗液はろ液に合わせる。

(4)　浸出残渣をろ紙ごともとのビーカに戻し硝酸（３＋２）を加え、時計皿をしてホットプレート上または砂浴上で、突沸しないように注意しながら、再度、３時間加熱浸出する。

(5)　温かいうちに、ガラス繊維ろ紙（GA-100）で吸引ろ過する。ろ紙上の残留物は、少量の硝酸(3+2) で洗浄する*[3]。

(6)　ろ液と洗液を合わせ、シロップ状になるまで加熱濃縮する。

(7)　濃縮した溶液が温かいうちに、硝酸(3+2)　100mℓと過酸化水素水 1mℓを加えて加熱する*[4]。発砲がなくなるまで充分加熱し、過酸化水素を分解する*[5]。

(8)　放冷後、不溶物があればガラス繊維ろ紙（GA-100）で吸引ろ過し、ろ液は 500mℓビーカに受ける。少量の硝酸(3+2) で洗浄し、洗液はろ液に合わせ、プルトニウム分析用試料とする。

---

*[2]　浮遊じん埃を捕集した固定ろ紙または連続移動ろ紙は、電気炉を使用し 450℃で24時間加熱して分析試料とする。高温にすると焼結プルトニウムになる恐れがある。ろ紙はセルロース・ガラス繊維系ろ紙（HE-40T）等がある。

*[3]　冷えるとプルトニウムが不溶性ケイ酸塩等に取り込まれ、化学収率が悪くなることがある。ろ過時には硝酸の飛散に注意する。

*[4]　過酸化水素水でプルトニウムをＰｕ（Ⅳ）にそろえる。

*[5]　過酸化水素の分解が不充分であると、プルトニウムの分離が不完全となり、化学収率が悪くなる。

6.2.2 プルトニウムの分離

A．陰イオン交換法

(1) 6.2.1 (8)で得られた試料溶液を、硝酸系陰イオン交換樹脂カラム(Dowex® 1-X8, 100～200mesh, 樹脂高 7cm) *6に毎分 2mℓ以下の流速で流し、硝酸(3+2) 120mℓで洗浄する。

(2) 塩酸(5+1) 300mℓでカラムを洗浄する。

(3) ヨウ化アンモニウム溶液－塩酸 混液 50mℓでプルトニウムを溶離する。毎分 1mℓ以下の流速で20mℓ流した後、コックを止めて30分～60分放置*7し、さらに30mℓ流す。

(4) 溶出液を蒸発乾固し、硝酸 5mℓと過塩素酸 1mℓで乾固物を加熱溶解後、過塩素酸の白煙が発生しなくなるまで蒸発乾固し*8、電着用試料とする。

(5) 第８章 電着方法 に従って電着操作を行い、α線計測試料を作製する。

---

*6 陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については 第１０章 試薬の調製 を参照

*7 Pu（Ⅳ）をPu（Ⅲ）に還元するための時間である。
(1)～(3)は連続しておこなう。

*8 乾固物が着色している場合には、さらに硝酸 1mℓと過酸化水素水数滴を加え、乾固する。

B．ＴＯＡ－キシレン抽出法

(1) 6.2.1 (8)で得られた、試料溶液を、その量に応じて 200～ 500mℓの分液漏斗に移す。ＴＯＡ－キシレン溶液（10W/V%）50mℓを加え２～３分間振り混ぜ、プルトニウムを有機層に抽出する。

(2) 水層は別の分液漏斗に移し、ＴＯＡ－キシレン溶液　30mℓを加え、２～３分振り混ぜる。有機層は、(1)で得られた有機層に合わせる。

(3) 有機層に硝酸(3+2)　100mℓを加え２～３分振り混ぜ、有機層を洗浄する。
有機層をさらに硝酸(3+2)　100mℓで１回、塩酸(5+1)　100mℓで２回洗浄する。洗液は捨てる。

(5) 有機層にヨウ化アンモニウム溶液－塩酸　混液　40mℓを加え、２～３分間振り混ぜ、プルトニウムを水層に逆抽出し、水層を別の分液漏斗に移す。この操作をもう一度繰り返し、水層を合わせる。

(6) 水層にキシレン　30mℓを加え２～３分間振り混ぜ、洗浄する。

(7) 水層はビーカに受け蒸発乾固する。放冷後、硝酸 5mℓと過塩素酸数滴を加え、乾固物を加熱溶解後、過塩素酸の白煙が発生しなくなるまで蒸発乾固し*9、電着用試料とする。

(8) 第８章　電着方法　に従って電着操作を行い、α線計測用試料を作製する。

---

*9 乾固物が着色している場合には、さらに硝酸 1mℓと過酸化水素水数滴を加え、乾固する。

第７章　　焼結プルトニウムを含む環境試料

高温加熱されたプルトニウム（焼結プルトニウム）が含まれる試料は、硝酸のみによる溶出方法では充分プルトニウムを溶出させることができない。このため、硝酸－フッ化水素酸混合溶液と硝酸で煮沸浸出し、陰イオン交換またはＴＯＡ－キシレン抽出によりプルトニウムを分離，精製する。精製した試料中のプルトニウムを、ステンレス鋼板上に電着してα線計測用試料とし、シリコン半導体検出器によるα線スペクトロメトリーによって定量する。なお、放射能量と化学収率を求めるため、あらかじめ試料に^{242}Pu(または^{236}Pu)標準溶液を一定量加えておく。試料の化学分離から電着終了までに要する時間は、イオン交換法で約50時間、溶媒抽出－イオン交換法で約40時間である。また供試量20ｇ乾土で本法を実施した場合、分析目標レベルは0.1 Bq／kg乾土である。

この章では、土試料を対象としているが、焼結プルトニウムを含む恐れのあるその他の環境試料にも適当な前処理をほどこした後、適用できる。

７．１　試薬、器具および装置

7.1.1　試　薬

(1) 標準溶液および担体溶液

^{242}Puまたは ^{236}Pu標準溶液（0.02Bq/ mℓ）

(2) 酸

硝酸，硝酸(3+2)

塩酸，塩酸(5+1)

10M硝酸－ 0.1Mフッ化水素酸混液

過酸化水素水(30%)

過塩素酸(70%)

(5) 有機試薬

キシレン

ＴＯＡ（トリ－ｎ－オクチルアミン）－キシレン溶液（10W/V%)

(6) 混合溶液

ヨウ化アンモニウム溶液（ 5W/V%）－塩酸　混液〔29＋71〕

(7) 陰イオン交換樹脂*[1]

Dowex® 1-X8 (100～200mesh)

7.1.2 器　具

磁製皿容器（直径 12cm）

テフロンビーカ(200mℓ)

分離型フィルタ

分液漏斗(100～500mℓ)

イオン交換樹脂カラム（内径 10～15mm、高さ 10～15cm）

7.1.3 装　置

遠心分離器

アスピレータ

振とう器

電気炉

---

*[1] 陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については　第１０章　試薬の調製を参照

7．2　分析操作

7.2.1　試料の前処理

(1)　乾燥細土 20ｇを磁製皿（直径 12cm）にはかり取り、電気炉に入れ 500℃で約４時間加熱し、有機物を充分に分解する。

(2)　放冷後、200mℓテフロンビーカに移し、 ^{242}Puまたは ^{236}Pu標準溶液（ 0.02Bq/mℓ） 2mℓを正確に加える。

(3)　10M硝酸－ 0.1Mフッ化水素酸混液 50mℓを発泡に注意して、撹拌しながら徐々に加える。

(4)　テフロン製時計皿をしてホットプレート上で、ときどき撹拌しながら２時間煮沸する。

(5)　放冷後、試料を不溶物と共に遠沈管に移し3000rpm で約10分遠心分離を行い、上澄み液を 500mℓビーカに移す。

(6)　遠沈管の不溶物を硝酸－フッ化水素酸混合溶液 50mℓを用いてもとのテフロンビーカに移し、テフロン製時計皿をしてホットプレート上で１時間煮沸する。

(7)　放冷後、先の遠沈管を用いて同様に遠心分離し、上澄み液は先の上澄み液に合わせる。

(8)　遠沈管の不溶物を硝酸(3+2)　50mℓを用いてもとのテフロンビーカに移しテフロン製時計皿をしてホットプレート上で１時間煮沸する。

(9)　放冷後、先の遠沈管を用いて同様に遠心分離し、上澄み液は先の上澄み液に合わせる。

(10)　(8)～(9)の操作をもう一度繰り返す。

(11)　溶液は砂浴上またはホットプレート上でシロップ状（約 50mℓ）になるまで加熱濃縮する*2。

(12)　濃縮した溶液が温かいうちに、硝酸(3+2)　100mℓと過酸化水素水 1mℓを加え加熱する*3。発泡がなくなるまで充分加熱し、過酸化水素を分解する*4。

---

*2　乾固するとプルトニウムが不溶性ケイ酸塩等に取り込まれ、化学収率が悪くなることがある。

*3　過酸化水素水でプルトニウムをＰｕ（Ⅳ）にそろえる。

過酸化水素の分解が不充分であると、プルトニウムの分離が不完全となり、化学収率が悪くなる。

⒀　放冷後、不溶物があればガラス繊維ろ紙(GA-100)で吸引ろ過し、ろ液は300mℓビーカに受ける。残渣は、少量の硝酸(3+2)で洗浄し、洗液はろ液に合わせる。

7.2.2　プルトニウムの分離

A．陰イオン交換法

(1)　7.2.1 ⒀で得られた試料溶液を、硝酸系陰イオン交換樹脂カラム(Dowex® 1-X8, 100～200mesh, 樹脂高 7cm) *5に毎分 2mℓ以下の流速で流し、硝酸(3+2) 120mℓで洗浄する。

(2)　塩酸(5+1)　300mℓでカラムを洗浄する。

(3)　ヨウ化アンモニウム溶液－塩酸　混液　50mℓでプルトニウムを溶離する。毎分 1mℓ以下の流速で20mℓ流した後、コックを止めて30分～60分放置*6し、さらに30mℓ流す。

(4)　溶出液を蒸発乾固し、硝酸 5mℓと過塩素酸 1mℓで乾固物を加熱溶解後、過塩素酸の白煙が発生しなくなるまで蒸発乾固し*7、電着用試料とする。

(5)　第８章　電着方法　に従って電着操作を行い、α線計測試料を作製する。

---

*5　陰イオン交換樹脂カラムの調製方法については　第１０章　試薬の調製　を参照

*6　Pu（Ⅳ）をPu（Ⅲ）に還元するための時間である。
(1)～(3)は連続しておこなう。

*7　乾固物が着色している場合には、さらに硝酸 1mℓと過酸化水素水数滴を加え、乾固する。

B．ＴＯＡ－キシレン抽出法

(1) 7.2.1 (13)で得られた試料溶液を、その量に応じて 200～ 500mlの分液漏斗に移す。ＴＯＡ－キシレン溶液（10W/V%）50mlを加え２～３分間振り混ぜ、プルトニウムを有機層に抽出する。

(2) 水層は別の分液漏斗に移し、ＴＯＡ－キシレン溶液　30mlを加え、２～３分振り混ぜる。有機層は、(1)で得られた有機層に合わせる。

(3) 有機層に硝酸(3+2)　100mlを加え２～３分振り混ぜ、有機層を洗浄する。

(4) 有機層をさらに硝酸(3+2)　100mlで１回、塩酸(5+1)　100mlで２回洗浄する。洗液は捨てる。

(5) 有機層にヨウ化アンモニウム溶液－塩酸　混液　40mlを加え、２～３分間振り混ぜ、プルトニウムを水層に逆抽出し、水層を別の分液漏斗に移す。この操作をもう一度繰り返し、水層を合わせる。

(6) 水層にキシレン　30mlを加え２～３分間振り混ぜ、洗浄する。

(7) 水層はビーカに受け蒸発乾固する。放冷後、硝酸 5mlと過塩素酸数滴を加え、乾固物を加熱溶解後、過塩素酸の白煙が発生しなくなるまで蒸発乾固し*[8]、電着用試料とする。

(8) 第８章　電着方法　に従って電着操作を行い、α線計測用試料を作製する。

---

*[8] 乾固物が着色している場合には、さらに硝酸 1mlと過酸化水素水数滴を加え、乾固する。

第８章　　電着方法

プルトニウムの分析・測定には、α線スペクトロメトリーを用いるが、本章では、各種環境試料から分離、精製して得られた電着用試料（第２章から第７章で作製）中のプルトニウムを、ステンレス鋼板上に電着する方法を示す。

また、プルトニウムのα線スペクトロメトリーにおいて、化学分離が不完全のため、スペクトルが大きくテーリングしたり、ウランまたはトリウム等の影響を受けていると思われる場合は、再溶解、精製、再電着を行う必要があるので、その方法についても示す。

8．1　試薬、器具および装置

8.1.1 電着操作

8.1.1.1 試　薬

(1) 酸

硫酸(1+9)

(2) 塩基

アンモニア水

(3) 有機試薬

エチルアルコールまたはアセトン

(4) 指示薬

メチルレッド－エチルアルコール溶液（0.1W／V%）

8.1.1.2　器　具

電着セル（図.　1参照）

白金電極（直径 1mm、長さ 20 cm）

電着板（ステンレス鋼製、直径 25mm、厚さ 1mm）

8.1.1.3　装　置

電着用直流電源

電圧0～ 30V、電流0～2Aが得られる定電圧定電流装置

8.1.2 再電着操作

再電着操作においては、電着操作の試薬、器具、装置の他に以下に示すものが必要である。

8.1.2.1　試薬

(1)　酸

硝酸(3+2)

塩酸、塩酸(5+1)

過塩素酸

10M 硝酸－0.1Mフッ化水素酸混液

(2)　塩

2M臭素酸ナトリウム溶液

(3)　混合溶液

ヨウ化アンモニウム溶液(5W/V%)－塩酸　混液〔29+71〕

(4)　陰イオン交換樹脂

Dowex® 1-×8（100～200mesh）

8.1.2.2　器具

イオン交換樹脂カラム(内径10～15mm、高さ10～150m)

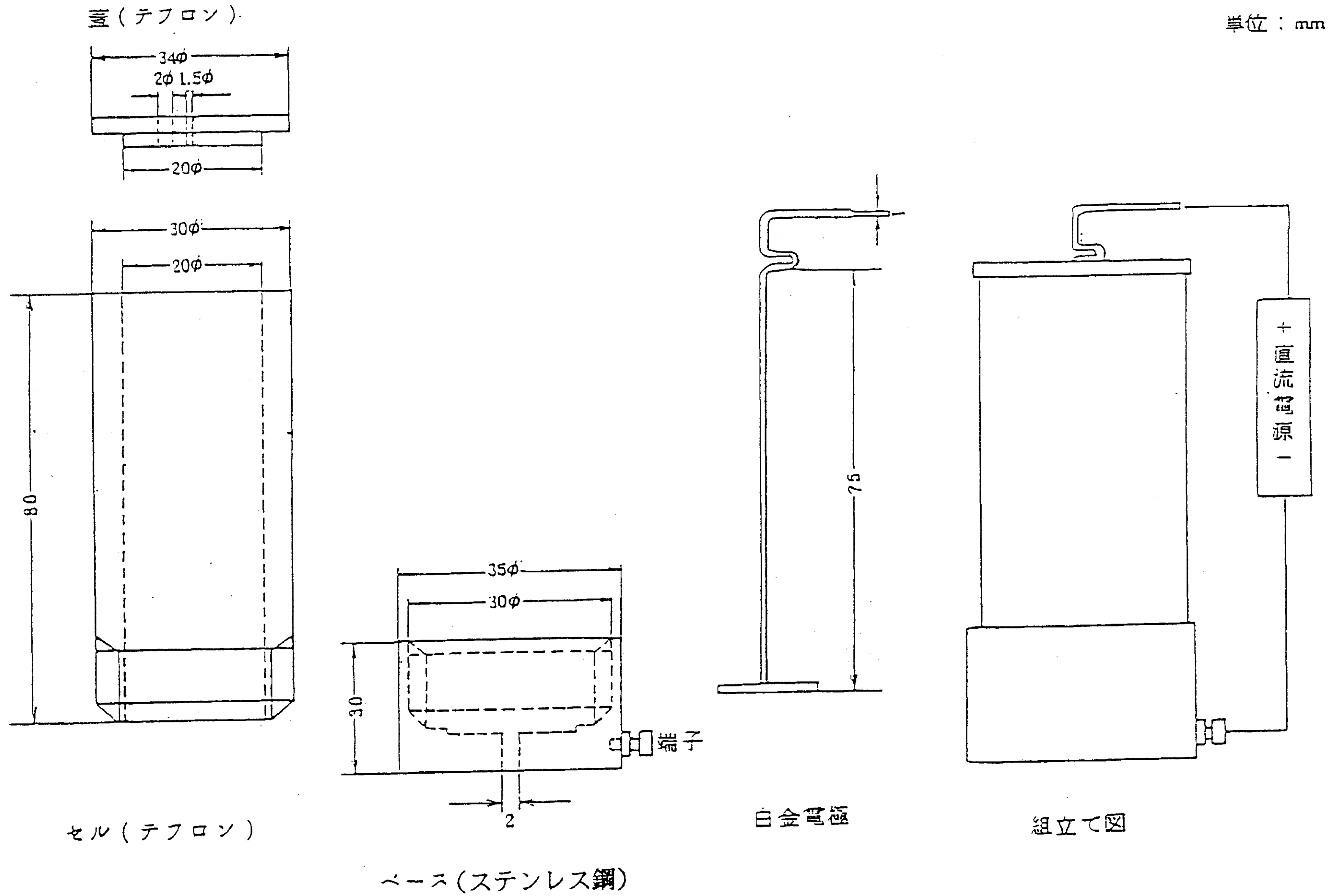

蓋（テフロン）
単位：mm
34φ
2φ 1.5φ
20φ
30φ
20φ
80
セル（テフロン）
35φ
30φ
30
端子
2
ベース（ステンレス鋼）
75
白金電極
＋ 直流電源 －
組立て図

図. 1　電着セルの一例

8．2　電着操作

(1) プルトニウムを分離・精製して得られた電着用試料に、硫酸(1+9)2mlを加え加熱溶解する。

(2) 放冷後、メチルレッド－エチルアルコール溶液１滴を加え、溶液が赤色から黄色に変わるまでアンモニア水を滴加する。

(3) 再び溶液の色が赤色に変わるまで硫酸(1+9) を滴加し、赤色を呈した後さらに１滴過剰に加える。

(4) ステンレス鋼電着板[*1]を取りつけた電着セルに溶液を移し、ビーカをできるだけ少量の水で洗浄する。洗液はセルに加える。

(5) 白金電極の先を電解液につけ[*2]、電流 1.0Aで２～３時間通電する。

(6) 通電したままアンモニア水を２～３滴加え、さらに１分間通電した後電流を止める。

(7) 電解終了後の溶液をもとのビーカに戻し、電着セル内を水で洗浄する。洗液は溶液に合わせる[*3]。

(8) 電着板を取りだし、水とアルコールで洗浄する。乾燥後、赤熱する程度で数秒間加熱し、放冷後、α線計測試料とする[*4]。

[*1] 電着板は、あらかじめ中性洗剤等で洗い、水でよく洗浄して油分を取り除いた後使用する。

[*2] 白金電極の先と電着板との距離が 5mm程度になるようにする。

[*3] α線計測後、再電着操作（８．３）を行う場合があるので、α線計測終了まで残しておく。電着収率の悪い場合は、この溶液について(3)からの操作を再度行い、収率の悪かった試料とスペクトル上で合計する。

[*4] 電着面には触れないようにする。

8．3　再電着操作

プルトニウムのα線スペクトロメトリーにおいて、プルトニウム同位体のスペクトルが大きくテーリングしたりウランまたはトリウムなどの影響を受けている試料に適用する。

(1) 計測後の電着板を 200mlテフロンビーカに入れ、硝酸－フッ化水素酸混液 20mlを加え、ホットプレート上で３時間煮沸する。

(2) 電着板をピンセットで取り出し水で洗浄する。洗液は溶解液に合わせ、ホットプレート上で蒸発乾固する。

(3) 放冷後、硝酸(3+2) 20mlと過酸化水素水１mlを加え、時計皿をしてホットプレート上で加熱溶解する*5。発泡がなくなるまで充分加熱し過酸化水素を分解する*6。

(4) 放冷後、ろ紙（５種Ｃ　9㎝）でろ過し、少量の硝酸(3+2) で洗浄する。洗液はろ液に合わせる。

(5) ろ紙と不溶物を 100mlビーカに移し、硝酸(3+2) 20mlと２Ｍ臭素酸ナトリウム溶液５mlを加え、時計皿をしてホットプレート上で加熱し不溶物を溶解する。

(6) 過酸化水素水２mlを加え加熱し臭素酸ナトリウムを分解する。

(7) 放冷後、ろ紙（５種Ｃ　11㎝）でろ過し、少量の硝酸(3+2) で洗浄する。洗液はろ液に合わせホットプレート上で蒸発乾固する。

(8) 放冷後、硝酸(3+2) 20mlと過酸化水素水１mlを加え、時計皿をかぶせホットプレート上で加熱溶解する*6。発泡がなくなるまで充分加熱して過酸化水素水を分解し*7、操作(4)で得られた溶液に合わせる。

(9) 試料溶液を、硝酸系陰イオン交換樹脂カラム(Dowex® 1-X8, 100～200mesh, 樹脂高 7cm)*8に毎分２ml以下の流速で流し、流出液は捨てる。

---

*5　全部は溶けず黒褐色のものが残る。

*6　過酸化水素水でプルトニウムをＰｕ（Ⅳ）にそろえる。

*7　過酸化水素の分解が不充分であると、プルトニウムの分離が不完全となり、化学収率が悪くなる。

*8　陰イオン交換樹脂カラムの調整方法は第１０章試薬の調整を参照。

⑽ 硝酸(3+2) 120 mℓ、塩酸(5+1) 300 mℓで順次カラムを洗浄する。

⑾ ヨウ化アンモニウム溶液－塩酸 混液 50mℓでプルトニウムを溶離する。毎分１mℓ以下の流速で 20mℓを流した後、コックを止め30分～60分放置し*9、さらに30mℓを流す。

⑿ 溶離液を、8．2⑺で保存してある電解終了液に合わせ蒸発乾固する。

⒀ 硝酸５mℓと過塩素酸数滴を加え、過塩素酸の白煙が発生しなくなるまで蒸発乾固する*10。

⒁ 8．2 ⑴以下⑻までの操作に従ってα線計測試料を作製し、α線スペクトロメトリを行う。

---

*9 Pu（Ⅳ）をPu（Ⅲ）に還元させるための時間である。⑼～⑾までは連続して行う。

*10 乾固物が着色している場合には、さらに硝酸１mℓと過酸化水素水数滴を加え、乾固する。

第９章　　放射能測定

プルトニウムを化学分離後、電着した計測試料について、シリコン半導体検出器を用いたα線スペクトロメトリーを行い、あわせて同位体別の定量と化学収率の測定を行う。

９．１　計測装置

9.1.1 α線スペクトロメータ

下記に示す①～⑨で構成されている。ブロックダイヤグラムを図．２に示す。

① シリコン半導体検出器*1

② 前置増幅器

③ 主増幅器

④ マルチチャネル波高分析器*2

⑤ プリンタ・プロッタ等

⑥ 検出器用電源*3

⑦ ビン電源

⑧ 真空チェンバー*4

⑨ 油回転式真空ポンプ

---

*1 有効面積 200mm^{2}以上、空乏層厚 100μm程度で、5.3MeVのα線に対するエネルギー分解能（FWHM）が 35keV程度の検出器。

*2 チャネル数を1000以上有するもの。

*3 検出器所定の直流印加電圧（通常±100V程度）を連続可変的に出し得るもの。

*4 検出器および線源を所定位置に確実に装着でき、かつ、油回転ポンプによる排気により 10^{-2}Torr以上の真空度を保持し得るもの。

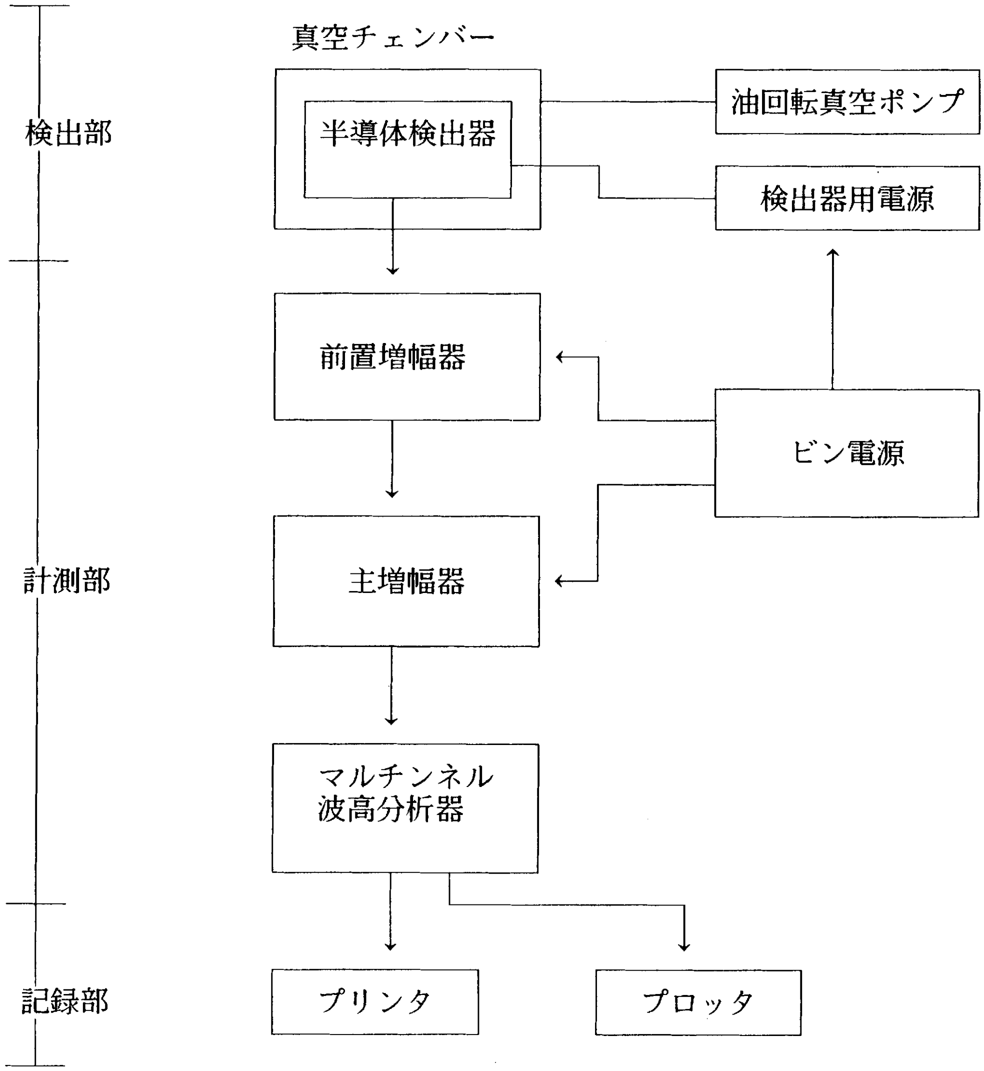


図. 2　　α線スペクトロメータの基本的なブロックダイヤグラム（例）

9.1.2 測定機器に関する注意

(1) 測定機器は、電気的雑音を発生する他の機器（モータや電気遮断器など）および大電流を消費する機器からできるだけ離して設置し、電源配線を別系統とすることが望ましい。

(2) ケーブル類の配線はできるだけ短くし、接地のとり方などに注意してグランドループ等による雑音を拾わないようにする。

(3) 温度変化による増幅器のゲインドリフトなどを防ぐため、測定室を恒温恒湿にすることが望ましい。

(4) 検出器用電源系統のケーブルの着脱は電圧が完全に零になったことを確かめてから行い、また、前置増幅器電源のON-OFFは必ず検出器用電源が零になったことを確かめてから行う。

(5) NIMモジュールとなっている増幅器などをビン電源から着脱するときは、電源スイッチを切ってから行う。

(6) 増幅器、検出器用電源、波高分析器等はラックに取りつけて、通風をよくするように注意する。ただし、空調器などの風が直接あたらないようにする。

(7) 機械的なショックを与えないようにするとともに検出器部分を遮光し、また、真空ポンプの振動が伝わらないようにする。

(8) 検出器面を水銀、酸等の蒸気にさらさないようにし、特に指定のあるものを除き、手等を触れさせてはいけない。

(9) シリコン半導体検出器の特性・劣化は、薄いα線源を用いてエネルギー分解能を定期的に測定することで知ることができる。

9．2　測定

(1)　測定器の検出器用電源が零になっていることを確認する。高圧用バッファがついていないものは、電圧を徐々に下げる。

(2)　真空弁を操作し、検出器チェンバー内を常圧にし、試料交換口を開ける。

(3)　ピンセット等を使用し、所定の位置に測定試料を固定する。検出器から試料までの距離は５mm程度が適当である。

(4)　試料交換口を閉じ、検出器チェンバー内を真空にする。

(5)　充分排気し真空度が上がった後、検出器用電源を指定の電圧（75V～100V）まで上げる。高圧用バッファがついていないものは、電圧を徐々に上げる。

(6)　測定は通常 24時間行う。

(7)　測定終了後*5、スペクトルデータとグラフをプリンタ等で打ち出す。

(8)　スペクトル図の各ピークはα線エネルギーを対照してプルトニウムまたはアメリシウムによるものであることについて確認する*6。

---

*5　試料を取り出す場合は、バイアス電圧を徐々に下げ、零としてから、リークバルブを開き、真空容器内を外圧と等しくしたのち試料交換口を開ける。

*6　ピークの形状から電着試料の厚さや測定器系のドリフト等を推定することができる。

9．3　計算

9.3.1 正味の計数率

分析対象核種および添加した核種それぞれのピークについて、正味の計数率を求める。

(1)　試料の計数率

①　核種のピーク領域における計数値を合計し、バックグラウンドを含む総計数値(N) を求める*7。

②　分析対象核種のピークがスペクトル中にない場合は、対象核種のピークが現れる領域を仮定し全計数値を求める*8。

③　全計数値を測定時間(t) で割り、バックグラウンドを含む試料の計数率(n) を求める。

$$n = \frac{N}{t} \qquad \sigma = \frac{(N)^{1/2}}{t}$$

n　：試料の計数率（cps）

N　：試料の総計数値(counts)

t　：試料の測定時間(sec)

σ　：試料の計数率の誤差（cps）

---

*7　ピーク領域は検出されたピークの半値幅の3倍程度を目標として選ぶとよい。テーリングが見られる場合には、ピーク領域全体のカウント数の1％以下になる部分については裾切りする。

*8　ピーク中心から低エネルギー側に 80keV、高エネルギー側に 40keV、合計 120keV 程度をピーク領域と仮定する。^{242}Ｐｕ、^{236}Ｐｕなどの添加標準溶液のピークにチャネルシフトがある時は、ピークと仮定した領域もトレーサのピークと同様にシフトさせる。

(2) バックグラウンドの計数率[*9]

① ブランク試料として、洗浄した電着板を試料の前後に測定し、バックグラウンドとする。

② 試料の前後に測定したバックグラウンドのスペクトルから試料中のピーク領域と同じ領域の総計数値(N_{b1}, N_{b2})を求める。

③ 両者の全計数値(N_{b1}, N_{b2})と測定時間(t_{b1}, t_{b2})から次式によりバックグラウンドの計数率(n_b)及びその計数誤差(σ_b)を求める。

$$n_b = \frac{N_{b1} + N_{b2}}{t_{b1} + t_{b2}} = \frac{N_b}{t_b}$$

$$\sigma_b = \frac{(N_{b1} + N_{b2})^{1/2}}{t_{b1} + t_{b2}} = \frac{(N_b)^{1/2}}{t_b}$$

n_b ：バックグラウンドの計数率 (cps)

N_{b1}：前のバックグラウンドの総計数値(counts)

N_{b2}：後のバックグラウンドの総計数値(counts)

N_b ：前後のバックグラウンドの総計数値の和(counts)

t_{b1}：前のバックグラウンドの測定時間(sec)

t_{b2}：後のバックグラウンドの測定時間(sec)

t_b ：前後のバックグラウンドの測定時間の和(sec)

σ_b ：バックグラウンドの計数率の計数誤差 (cps)

[*9] α線スペクトルを測定する際のバックグラウンドは、通常 24時間測定しても、ピーク領域内では、無視できる程度である。しかし、目的核種のピーク領域に相当するエネルギー範囲内のバックグラウンドの計数率を長時間測定して求めることが望ましい。

(3) 正味の計数率

試料の計数率(n) とバックグラウンドの計数率(n_b) より、次式に従って正味の計数率(n_s) を求める。

$$n_s = n - n_b$$

$$\sigma_s = \left[\frac{N}{(t)^2} + \frac{N_b}{(t_b)^2} \right]^{1/2}$$

n_s ：正味の計数率 (cps)

σ_s ：正味の計数率の計数誤差 (cps)

9.3.2 放射能濃度の算出

試料中の定量核種放射能濃度(A) を次式に従って求める。

$$A = \frac{n_s \cdot D}{n_{add} \cdot W}$$

$$\sigma_A = A \cdot \left[\frac{(\sigma_s)^2}{(n_s)^2} + \frac{(\sigma_{add})^2}{(n_{add})^2} + \frac{(\sigma_D)^2}{(D)^2} \right]^{1/2}$$

A ：定量核種の放射能濃度 (Bq ／kg、ℓ等)

σ_A ：定量核種の放射能濃度の計数誤差 (Bq ／kg、ℓ等)

n_s ：定量核種の正味の計数率 (cps)

σ_s ：定量核種の正味の計数率に対する計数誤差 (cps)

W ：供試量 (kg、ℓ等)

D ：添加核種の放射能量 (Bq)

σ_D ：添加核種の放射能量の誤差 (Bq)

n_{add} ：計測試料中の添加核種の正味の計数率 (cps)

σ_{add} ：計測試料中の添加核種の正味の計数率の誤差 (cps)

上の式で示されるように、放射能濃度の算出においては、定量核種と添加核種の正味の計数率、添加核種の放射能量および分析供試量のみが必要であり、計数効率や化学収率は必要ない。

また、実際の試料においては、化学分離が不十分のため電着板への微量不純物

の混入も考えられる。このような場合には、α線スペクトルにテーリングが見られ、また、不純物のα線吸収のため計数効率が低くなり上記の方法で算出した化学収率は実際に電着している量より低くなる。しかし、化学収率は放射能濃度を算出する上で必要ないため問題とはならない。

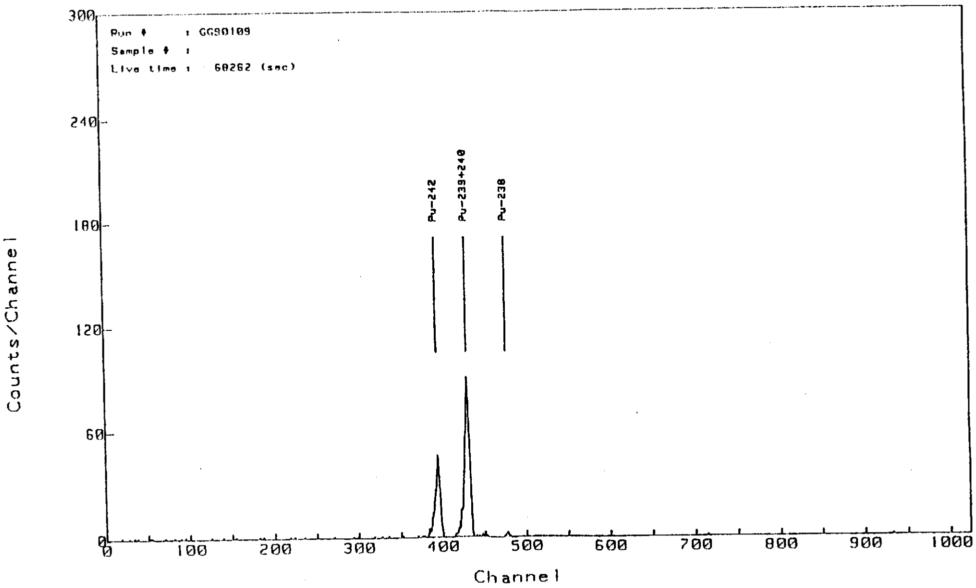


図. 3　通常のスペクトル（例）

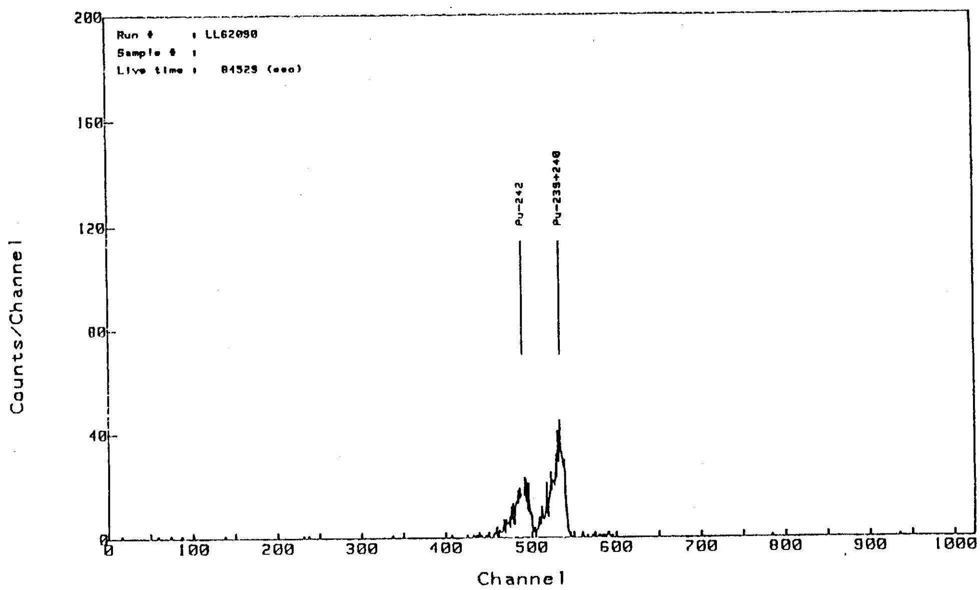


図. 4　テーリングが見られるスペクトル（例）

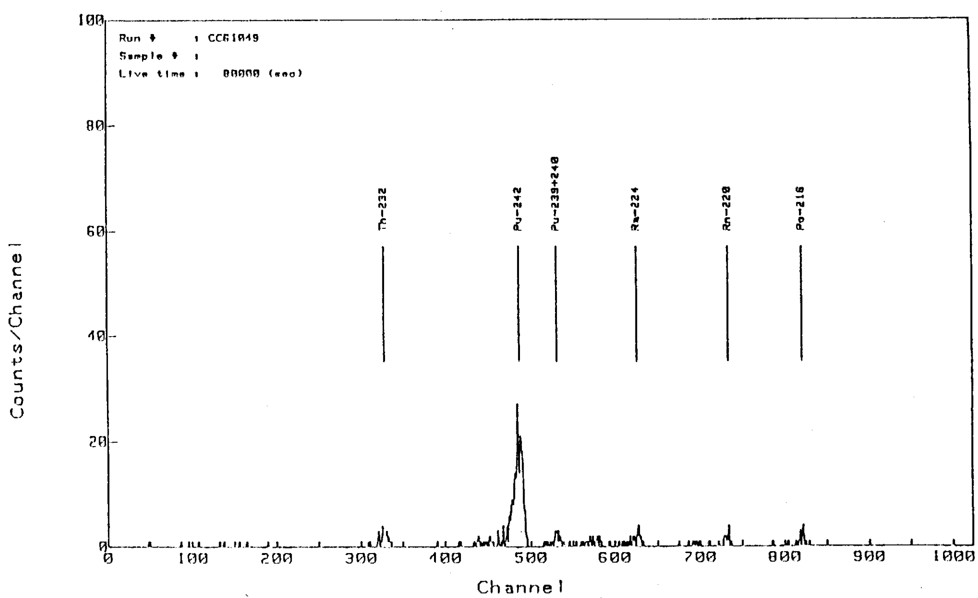


図. 5　汚染が見られるスペクトル（例）

9.3.3 計数効率と化学収率

標準線源を計測し、検出器の計数効率と化学収率を測定する。

放射能濃度を算出する上では、計数効率と化学収率は必ずしも必要ないが、検出下限等を考えるためには必要である。また、分析操作が正しく行われているかどうかの確認のため、添加した核種がどの程度回収されているか知る必要がある。このため計数効率と化学収率を求めておくことが望ましい。

(1) 標準線源

標準線源は、測定試料と同じ形状のものを使用し、可能であれば、分析対象核種と同じ核種のものが望ましい。もし、これがなければ、測定試料と同形、同面積の他の核種の標準線源を代用してもよい*10 。

なお、上記のような標準線源が入手できない場合には、一定量のα放射性核種（添加トレーサ等）を測定試料の調製方法と同様に電着し、2πガスフロー比例計数管などで、標定を行い、標準線源としてもよい*11 。調製方法は　第8章　電着方法　に従う。

---

*10 日本アイソトープ協会より、α線スペクトロメトリーに利用できるウランのα線源を購入できる。ただし、ウラン量が多くなると、自己吸収があり、スペクトルのピークにテーリングが起こるので、4 Bq／cm^{2}程度のものを使用する。

*11 ピーク領域の総計数が 10000カウント以上になる様な濃度を設定する。

(2) 計数効率の算出

標準線源を計測し、計数効率(F) を次式に従って求める。

$$F = \left[\frac{N_{so}}{t_{so}} - \frac{N_b}{t_b} \right] \cdot (S_0)^{-1}$$

$$\sigma_F = F \cdot \left[\frac{N_{so} \cdot (t_b)^2 + N_b \cdot (t_{so})^2}{(N_{so} \cdot t_b - N_b \cdot t_{so})^2} + \frac{(\sigma_{s0})^2}{(S_0)^2} \right]^{1/2}$$

F ：計数効率

σ_F ：計数効率の誤差

N_{so} ：標準試料の総計数値 (counts)

N_b ：バックグラウンドの総計数値 (counts)

t_{so} ：標準試料の測定時間 (sec)

t_b ：バックグラウンドの測定時間 (sec)

S_0 ：標準試料の放射能 (Bq)

σ_{s0} ：標準試料の放射能の誤差 (Bq)

(3) 化学収率

添加核種の放射能量(D) 、計測試料中の添加核種の正味の計数率(n_{add}) および計数効率(F) から、化学収率(Y) を次式に従って求める。

$$Y = \frac{n_{add}}{F \cdot D}$$

$$\sigma_Y = Y \cdot \left[\frac{(\sigma_{add})^2}{(n_{add})^2} + \frac{(\sigma_F)^2}{(F)^2} + \frac{(\sigma_D)^2}{(D)^2} \right]^{1/2}$$

Y ：化学収率

σ_Y ：化学収率の誤差

第10章　試薬の調製

本分析法に記載された方法に従って分析を行う場合に必要な試薬とその調製方法を示す。

本文中の重量および容量の数字は、単に調製の割合を示したもので、調製にあたっては必要に応じて適宜、増減する。

試薬は日本工業標準規格（ＪＩＳ）特級試薬を用い、規格に規定されていないものについては、できるだけ純度の高いものを用いる。

10. 1　放射能標準溶液

^{242}Pu標準溶液*1または^{236}Pu標準溶液*2：0.02 Bq/mℓ

10. 2　試薬

(1) 担体溶液

鉄（Ⅲ）担体溶液（50mgFe^{3+}/mℓ）

塩化鉄（Ⅲ）六水和物 48gに塩酸(1+3) 20mℓを加え溶解し水で 200mℓとする。

---

*1　米国立標準技術研究会（ＮＩＳＴ）より、標準物質として頒布されている。

*2　製造方法としては、^{237}Np に高エネルギーγ線を照射することにより生じた^{236}Puをターゲットおよび他の不純物から精製する。

$$^{237}Np(\gamma, n)^{236}Np \xrightarrow{\beta^-} {}^{236}Pu$$

(2) 酸

硝酸：ＪＩＳ特級、約60％、比重約1.38

硝酸(3+2) ：硝酸３容と水２容の割合で混合する。

塩酸：ＪＩＳ特級、約36％、比重約1.18

塩酸(5+1) ：塩酸５容と水１容の割合で混合する。

硫酸：ＪＩＳ特級、約95％以上、比重約1.84

硫酸(1+9) ：硫酸１容と水９容の割合で混合する。

過塩素酸（70％）

フッ化水素酸：ＪＩＳ特級、約47％

10M硝酸－0.1Mフッ化水素酸溶液

硝酸 370mℓとフッ化水素酸２mℓを混合し水で 500mℓとする。使用直前に調製する。

過酸化水素水（30％）

(3) 塩基

アンモニア水

水酸化ナトリウム

水酸化ナトリウム溶液(12w/v％)：水酸化ナトリウム120gを水に溶解し、１ℓとする。

(4) 塩

臭素酸ナトリウム

臭素酸ナトリウム(2M)溶液：臭素酸ナトリウム151gを水に溶解し、１ℓとする。

ヨウ化アンモニウム

ヨウ化アンモニウム溶液(5w/v％) ：ヨウ化アンモニウム 10.2gを水に溶解し、200 mℓとする。

(5) 有機試薬

エチルアルコール

オクチルアルコール

キシレン

アセトン

ＴＯＡ（トリ－ｎ－オクチルアミン）

ＴＯＡ－キシレン溶液(10w/v%)

ＴＯＡ25ｇにキシレンを加え 250mlとする。使用直前に、同量の硝酸(3+2) と振り混ぜ予備平衡にしてから使用する。

(6) 混合溶液

ヨウ化アンモニウム溶液(5w/v%)－塩酸　混液 [29＋71]

ヨウ化アンモニウム溶液(5w/v%)　145mlと塩酸 355mlを混合する。使用直前に調製する。

(7) 指示薬

フェノールフタレイン－エチルアルコール溶液(0.5w/v%)

フェノールフタレイン500 mgをエチルアルコール 50 mlに溶解すし、水を加え 100 mlとする。

メチルレッド－エチルアルコール溶液(0.1w/v%)

メチルレッド100 mgをエチルアルコール100 mlに溶解する。

(8) 陰イオン交換樹脂

Dowex® 1-X8 (100～200mesh)

他のメーカの相当品も使用できるが溶離液の溶量等若干の差があるので、注意する必要がある。

10. 3　陰イオン交換樹脂カラムの調製

(1)　Dowex® 1-X8　(100～200mesh)・・・硝酸系イオン交換用

① 樹脂 500mℓを 3ℓビーカに入れ、水 2ℓを加えよく攪拌し、傾斜法により上澄み液を捨てる。この操作を3回繰り返す。

② 水酸化ナトリウム溶液 (12W/V%)　1ℓを加えよく攪拌し、傾斜法により上澄み液を捨てる。

③ 水1ℓを加えよく攪拌し、傾斜法により上澄み液を捨てる。

④ 塩酸(1+1)　2ℓを加えよく攪拌し、傾斜法により上澄み液を捨てる。

⑤ ①の要領で樹脂を水洗する。

⑥ 水に浸したまま保存する。

⑦ 使用直前に、カラムに詰め、樹脂量の10倍の水を流す。さらに、樹脂の10倍量の硝酸(3+2) を、流してから使用する。

（解説）

〔解説・1〕　土壌試料の酸浸出法によるプルトニウムの抽出率について

土壌試料の分析には、硝酸－フッ化水素酸による全分解法、硝酸、10M硝酸－0.1Mフッ化水素酸、過酸化水素－硝酸等による浸出法が行われている。全分解法は、最も確実な方法であるが、土壌試料中のプルトニウム分析では 50gの供試量を使用するため、分解に長時間必要とする等、困難である。このため、より簡便な酸浸出法である硝酸浸出法と過酸化水素－硝酸浸出法によるプルトニウムの抽出率について調べた。また、その浸出残渣について硝酸－フッ化水素酸分解法で分析し、プルトニウムの残存量を調べた。これらの結果を解表－1に示す。両浸出法とも大きな差はなく、90%以上のプルトニウムが抽出された。また、硝酸による浸出を2回行った場合のプルトニウムの抽出量を解表－2に示す。2回目の抽出量は、1回目の抽出量の約3%であった。

これらのことから、本分析法で通常の土試料の浸出法は、硝酸で1回浸出する方法を採用する事とした。

解表－1　　浸出法の比較によるプルトニウムの抽出率の比較

試料 No.	硝酸浸出法			過酸化水素－硝酸浸出法		
	浸出量 (Bq／kg乾土)	残存量*1 (Bq／kg乾土)	抽出率 (%) *2	浸出量 (Bq／kg乾土)	残存量*1 (Bq／kg乾土)	抽出率 (%) *2
1	6.2±0.5	0.67±0.09	91	7.4±0.6	0.52±0.07	94
2	8.5±0.7	0.67±0.09	93	6.7±0.6	0.52±0.08	93
3	7.0±0.6	0.70±0.08	91	7.4±0.6	0.52±0.08	94
4	7.4±0.6	0.52±0.08	94	7.4±0.6	0.48±0.07	94
5	7.8±0.6	0.56±0.07	93	6.7±0.5	0.67±0.07	91

*1　浸出残渣は、硝酸－フッ化水素酸分解後、定量した結果である。

*2
$$\frac{\text{浸出量}}{\text{浸出量}+\text{残存量}} \times 100$$

解表－２　　硝酸２回浸出によるプルトニウムの抽出量

試料No.	１回目（　Bq／kg乾土　）	２回目（　Bq／kg乾土　）
1	7.4±0.4	0.24±0.03
2	7.0±0.4	0.14±0.02
3	7.8±0.5	0.14±0.02
4	7.4±0.4	0.11±0.02
5	6.3±0.3	0.16±0.04

〔解説・2〕　土壌試料の加熱温度とプルトニウムの抽出率

土壌および海底土試料は有機物を多量に含んでおり、乾燥粉砕後の土壌試料を直接酸浸出すると、プルトニウムの分離操作上において妨害となることが考えられる。このため、酸浸出の前に乾燥細土を加熱処理し、有機物を分解しておくことが望ましい。そこで、無加熱から 1000℃まで加熱処理し、硝酸浸出後、プルトニウムを定量した。結果を、化学収率と合わせて解表－3に示す。化学収率は、無加熱と比べると加熱処理をすることにより向上した。しかし、プルトニウムの分析結果では、無加熱から700℃加熱までは大きな差は見られなかったが、1000℃加熱の場合は低い値を示した。これは、高温で加熱され、硝酸では抽出されにくい形態になったためと考えられる。

これらのことから、本分析法では、500℃で4時間加熱処理を行う操作を採用する事とした。

解表－3　　加熱温度の変化によるプルトニウムの分析結果

加熱条件	$^{239+240}$Pu（Bq／kg乾土）	化学収率（%）
無加熱	6.8±0.5	56
500℃－4時間	6.5±0.4	85
	7.2±0.4	85
	7.1±0.4	89
	6.6±0.4	83
	7.1±0.4	84
700℃－2時間	7.0±0.4　（0.41±0.06）*	79
1000℃－2時間	1.1±0.1　（5.1 ±0.2）*	16

*については、残渣をさらに硝酸－フッ化水素酸分解後、定量をした結果次のような化学収率が得られた。

700℃－2時間　4.6%

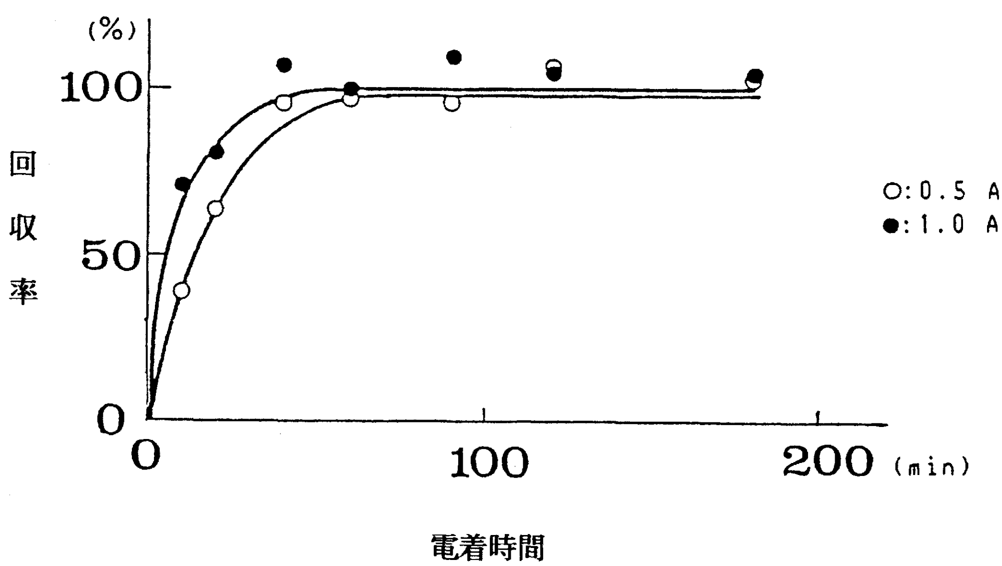
1000℃－2時間　93%

〔解説・3〕　電着方法について

本マニュアルでの電着操作は、測定試料を作製するための重要な分析操作である。また α線スペクトロメトリーの点からも、テーリングのない電着試料を作製しなくてはならない。電着は、電流や電着時間、さらに電解液のｐＨや共存物質の影響を受け、また電着板の状態にも影響される。望ましい電着を行うためには、電着板上の油分や有機物の除去を充分に行うことが必要である。電着の最適条件としては、電解液のｐＨは２前後、電流値は 1.0A以上、電着時間は 120分間以上である。これらを解表－４に示す。また、電着時間とプルトニウムの化学収率の関係を解図－１に示す。

解表－４　　電着条件

電解液	H_2SO_4 （１＋９） アンモニア水を加え、メチルレッドでｐＨ調整
電流値	1.0 A（電流密度 0.1A／cm²）以上
電着時間	２ ～ ３ 時間
電着板	ステンレス鋼（25mmφ）
電極間距離	５ mm
赤熱の有無	有



解図－１　　電着時間とプルトニウムの化学回収率

〔解説・4〕　測定時における安定元素および放射性核種の影響

本分析法は、イオン交換法、溶媒抽出法等の化学分離操作により、多くの妨害元素および核種を除去し、ステンレス鋼板上に電着した後、α線測定を行っている。しかし、微量のトリウム、ウラン、鉄およびランタノイド元素がプルトニウムとともに電着されることもある。このような場合、プルトニウムから放出されるα線はある程度吸収され、α線ピークの幅を広げることになる。一方、トリウム系列およびウラン系列の放射性核種の影響は、それらの核種のエネルギーが、目的核種のピークに近接する場合に問題となる。本分析法の　Ｔｈ、Ｕの除染係数を〔解説・5〕に示す。

（1）安定元素による影響

①鉄　：α線スペクトルは、低エネルギー側に裾を引く形となるが、定量すべきα線のピークの幅を広げることで定量は可能である。化学分離操作におけるイオン交換分離あるいは溶媒抽出分離操作の際、硝酸で充分に洗浄することにより除去できる。

②ランタノイド元素：

本分析法では、アクチノイド元素とランタノイド元素を完全に分離することはできないが、これらの元素の環境中の存在量はわずかであるため、その影響は小さいと考えられる。

（2）放射性核種による影響

^{228}Ｔｈは^{238}Ｐｕとピークが重なるため^{238}Ｐｕの測定を妨害する。ただし、^{238}Ｔｈは高エネルギー側に娘核種のピークが出ることから共存の判断ができる。トリウムは化学分離操作におけるイオン交換分離あるいは溶媒抽出分離の際、塩酸で充分に洗浄することにより除去できる。

大気浮遊じん、海産生物等を分析する場合、これに含まれる^{210}Ｐｏは$^{239+240}$Ｐｕの測定を妨害することがある。

測定試料が安定元素および放射性核種による影響を受け、定量が不可能な場合には、再度、電着測定試料の精製・分離を行う。（「第８章　再電着方法」参照）

〔解説・5〕　本分析法におけるＴｈ、Ｕの除染係数

環境試料中のプルトニウム分析において、環境試料中にもともと存在するＴｈ、Ｕの計測試料への混入は重要な問題であり、プルトニウムを定量するためにはこれらの元素の大部分を分離する必要がある。このため、環境試料（土壌）にＴｈ、Ｕを添加し、本分析法の各分析操作におけるＴｈ、Ｕの除染係数を中性子放射化分析法で測定した。

$$\text{除染係数} = \frac{\text{分離操作前のＴｈ、Ｕの量}}{\text{分離操作後のＴｈ、Ｕの量}}$$

（１）イオン交換法

分離操作	除染係数			
	Ｔｈ		Ｕ	
陰イオン交換カラム分離 Dowex® 1×8(硝酸系)	$> 3\times10^3$	$> 3\times10^3$	$> 4\times10^3$	$> 4\times10^3$

注）左欄は個々の分離操作における値、右欄は初めの操作からの値

Ｔｈ　樹脂に吸着

塩酸(5+1)で溶離洗浄

Ｕ　樹脂に吸着せず

塩酸(5+1)洗浄液　添加量の0.3 ％

（２）溶媒抽出法

分離操作	除染係数			
	Ｔｈ		Ｕ	
ＴＯＡ抽出	2×10^0	2×10^0	4×10^0	4×10^0
塩酸(5+1)洗浄	$> 1\times10^2$	$> 2\times10^2$	3×10^0	1×10^1
逆抽出	$> 8\times10^2$	$> 2\times10^3$	2×10^1	2×10^2

注）左欄は個々の分離操作における値、右欄は初めの操作からの値

（付録）

〔付録・１〕　プルトニウム同位体の核データ

プルトニウムには16の同位体があり、このうち主要なα放射体は ^{236}Pu、^{238}Pu、^{239}Pu、^{240}Pu、^{242}Puである。これらの同位体の核データを付表－１に示す。

付表－１　　核データ

核　種	α線エネルギー（MeV）	放出率（%）	半減期（y）
^{236}Pu	5.77 5.72	68.9 31.0	2.85
^{238}Pu	5.50 5.46	71.0 28.8	87.7
^{239}Pu	5.16 5.11 5.14	73.1 11.5 15.0	2.411×10^4
^{240}Pu	5.17 5.12	72.9 27.0	6563
^{242}Pu	4.90 4.80	76.5 23.5	3.735×10^5

〔付録・2〕　クロスチェックの結果

本分析法（陰イオン交換樹脂カラム分離法）を用いて、水試料、灰試料および土試料のプルトニウムを各分析機関で分析した。

1．試料の調製

1．1　水試料

千葉県勝浦市で採取した海水 20ℓをキュービテナーに採り、添加用酸抽出液*1 を正確に 20mℓ添加して分析試料とした。

1．2　灰試料

すり身（かまぼこの原料）生1kgに添加用酸抽出液*1 を正確に 20mℓ添加し、105℃で乾燥後、450℃で 24時間灰化して分析試料とした。

1．3　土試料

福井県奥越高原で採取した土壌を乾燥後、147μm以下に微粉砕したものを、約 50gづつポリエチレン製ビンに入れて分析試料とした。

---

*1　福井県奥越高原の土壌を酸抽出し一定容としたもの。この溶液中のプルトニウムを陰イオン交換樹脂カラム分離法によって定量した。その結果を付表－2に示す。

付表－2　　抽出液中のプルトニウムの分析結果

試　料　No.	$^{239+240}$Pu (mBq/20mℓ)	^{238}Pu (mBq/20mℓ)
1	93 ± 6	3.7 ± 0.6
2	85 ± 5	2.4 ± 0.5
3	81 ± 5	2.8 ± 0.5
4	81 ± 4	3.0 ± 0.5
5	81 ± 5	2.1 ± 0.4
Av. $\pm\sigma_{n-1}$	84 ± 5	2.6 ± 0.6

2．クロスチェック実施機関

クロスチェックを実施した分析機関を下記に示す。

茨城県公害技術センター

動力炉・核燃料開発事業団

（財）日本分析センター

3．結果

クロスチェックの結果を付表－3に示す。

付表－3　　クロスチェック結果

試料 ＼ 実施機関	海水試料		灰試料		土試料	
	$^{239+240}Pu$ mBq/ℓ	^{238}Pu mBq/ℓ	$^{239+240}Pu$ mBq/kg 生	^{238}Pu mBq/kg 生	$^{239+240}Pu$ Bq/kg乾土	^{238}Pu Bq/kg乾土
A	4.1±0.09	0.12±0.02	81 ± 2	2.8±0.4	5.9±0.1	0.24±0.03
B	4.1±0.5	0.14±0.04	78 ± 8	2.1±0.6	5.9±0.6	0.31±0.06
C	4.1±0.2	0.14±0.03	93 ± 6	3.0±0.6	6.3±0.4	0.20±0.03
	4.1±0.2	0.15±0.03	81 ± 5	2.9±0.5	6.3±0.4	0.26±0.04
添加値[*1]	4.4±0.3	0.14±0.03	85 ± 5	2.8±0.6	―――	―――

[*1] 海水および灰試料は、添加用酸抽出液を5個並行分析した結果の平均値である。

〔付録・3〕　環境におけるプルトニウムのバックグラウンドレベル

各環境試料中におけるプルトニウムのバックグラウンドレベルを付表－4に示す。

付表－4　　環境試料中のプルトニウムのバックグラウンドレベル

試料		$^{239+240}Pu$ 範囲	$^{239+240}Pu$ 単位
水試料	陸水	10^{-6} ～ 10^{-7}	Bq／ℓ
	海水	10^{-6}	
灰試料	野菜	10^{-5} ～ 10^{-6}	Bq／kg生
	海産生物	10^{-2} ～ 10^{-4}	
土試料	陸土	1 ～ 10^{-2}	Bq／kg乾土
	海底土	1 ～ 10^{-2}	
降下物		10^{-4} ～ 10^{-5}	Bq／m^2月
大気浮遊じん		10^{-8} ～ 10^{-9}	Bq／m^3

〔付録　4〕　プルトニウム分析法の流れ図

1．試料の前処理

1．1．水試料

試料(100ℓ：あらかじめ硝酸 100mℓをいれておく)
　　鉄（Ⅲ）担体溶液
　　^{242}Pu または^{236}Pu 標準溶液添加
　放置(1時間以上)
　　アンモニア水(pH=9 以上)
　放置
　傾斜法

- 沈殿
  - 5ℓビーカ
    - 放置
    - 傾斜法
  - 上澄液
  - 沈殿
    - 1ℓビーカ
      - 加熱
      - 放置
      - 傾斜法
    - 上澄液
    - 沈殿
      - 遠心分離
      - 沈殿
        - 硝酸(3+2)　100mℓ
        - 加熱
        - ろ過(GA-100)
        - 残渣
        - ろ液
          - 加熱濃縮
          - 硝酸(3+2)　100mℓ
          - 過酸化水素水 1mℓ
          - 加熱
          - ろ過(GA-100)
          - 残渣
          - ろ液
            (Puの分離)
      - 上澄液
- 上澄液

1．2．灰試料

試　料
　^{242}Pu または^{236}Pu 標準溶液添加
　硝酸　50mℓ
蒸発乾固
　過酸化水素水10mℓ
加熱
　硝酸
蒸発乾固
（乾固物が白色になるまで繰り返す）
　硝酸(3+2)　100mℓ
加熱
ろ過(GA-100)

残　渣　　　　ろ　液
　　　　　　　(Puの分離)

1．3．土試料

土　壌(50g)
灰化(500℃, 4時間)
　^{242}Pu または^{236}Pu 標準溶液添加
　硝酸(3+2)　250mℓ
加熱(2時間)
ろ過(GA-100)

残　渣　　　　ろ　液
　　　　　　　加熱濃縮
　　　　　　　　硝酸(3+2)　100mℓ
　　　　　　　　過酸化水素水 1mℓ
　　　　　　　加熱
　　　　　　　ろ過(GA-100)

　　　　　　　残　渣　　　　ろ　液
　　　　　　　　　　　　　　(Puの分離)

1．4．降下物

A　蒸発濃縮法

試　料
- 硝酸（試料 1ℓ当たり 1mℓ）
- ^{242}Pu または^{236}Pu 標準溶液添加

蒸発濃縮
- 硝酸　50mℓ

蒸発乾固
- 過塩素酸　10mℓ

加熱
- 硝酸

蒸発乾固
- 硝酸(3+2)　100mℓ

加熱

ろ過(GA-100)

→ 残　渣

→ ろ　液（Puの分離）

B　水酸化鉄（Ⅲ）共沈法

試　料
　硝酸（試料 1ℓ当たり 1mℓ）
　鉄（Ⅲ）担体溶液
　^{242}Pu または ^{236}Pu 標準溶液添加
放置(1時間以上)
　アンモニア水(pH=9 以上)
放置
傾斜法

沈　殿　　　　上澄液

5ℓビーカ
放置
傾斜法

上澄液　　　　沈　殿

1ℓビーカ
加熱
放置
傾斜法

上澄液　　　　沈　殿
遠心分離

沈　殿　　　　上澄液
　硝酸(3+2)　100mℓ
加熱
ろ過(GA-100)

残　渣　　　　ろ　液
加熱濃縮
　硝酸(3+2)　100mℓ
　過酸化水素水 1mℓ
加熱
ろ過(GA-100)

残　渣　　　　ろ　液
(Puの分離)

1．5．大気浮遊じん

試　料
^{242}Pu または ^{236}Pu 標準溶液添加
硝酸(3+2) 1000mℓ～1500mℓ
加熱(3時間)
ろ過(GA-100)

残　渣
硝酸(3+2) 1000mℓ～1500mℓ
加熱(3時間)
ろ過(GA-100)

残　渣　　ろ　液

ろ　液
加熱濃縮
硝酸(3+2)　100mℓ
過酸化水素水 1mℓ
加熱
ろ過(GA-100)

残　渣　　ろ　液
(Puの分離)

1．6．焼結プルトニウムを含む環境試料

試　料(20g)
灰化(500℃,4時間)
テフロンビーカ
^{242}Pu または ^{236}Pu 標準溶液添加
10M硝酸－0.1Mフッ化水素酸　50mℓ
加熱(2時間)
遠心分離

残　渣
10M硝酸－0.1Mフッ化水素酸　50mℓ
加熱(1時間)
遠心分離

残　渣
硝酸(3+2) 50mℓ
加熱(1時間)
遠心分離

残　渣　　ろ　液

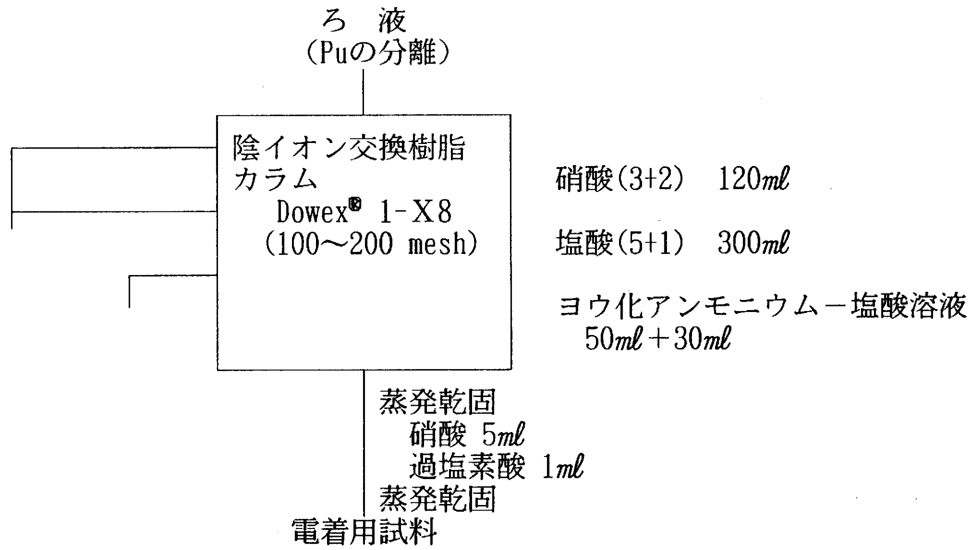
ろ　液

ろ　液
加熱濃縮
硝酸(3+2)　100mℓ
過酸化水素水 1mℓ
加熱
ろ過(GA-100)

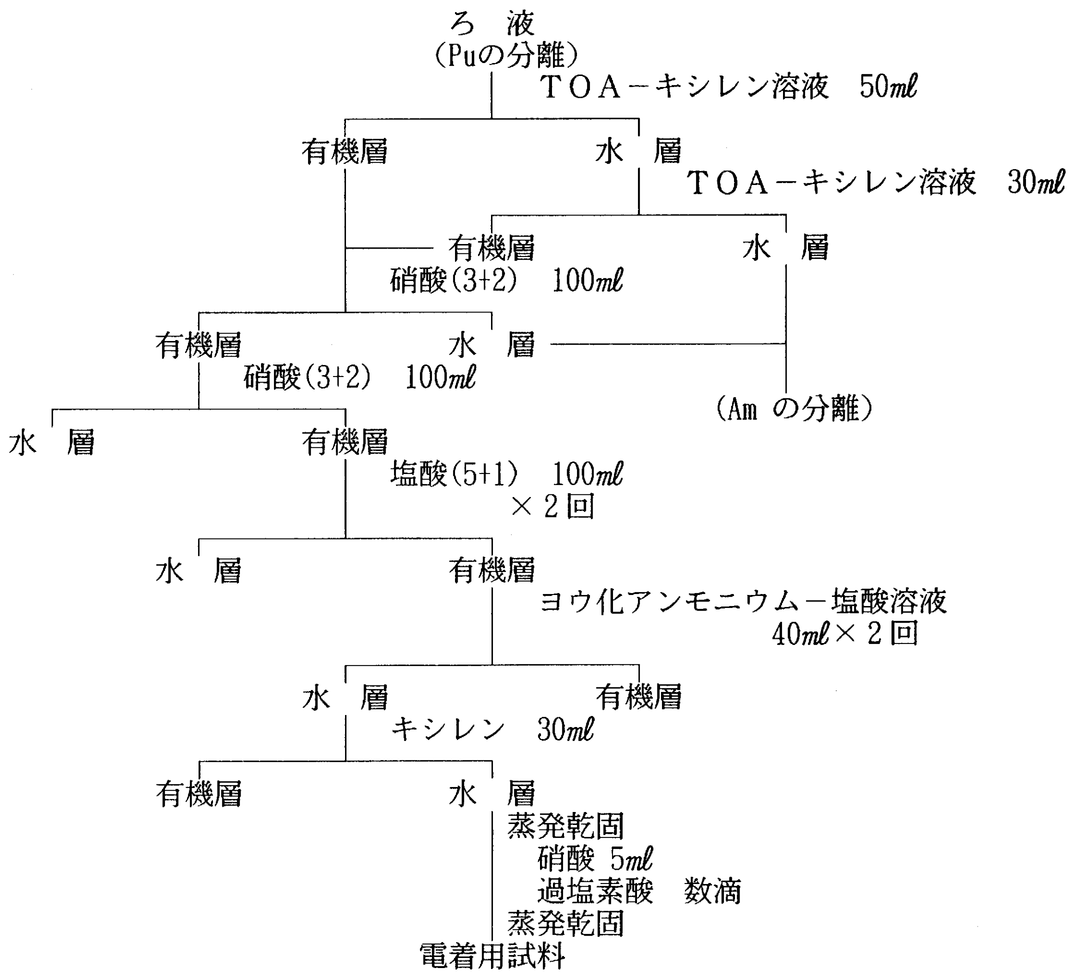
残　渣　　ろ　液
(Puの分離)

2．プルトニウムの分離

A　イオン交換法



B　溶媒抽出法



3．電着操作

電着用試料
硫酸(1+9)　5mℓ
アンモニア水
硫酸(1+9)

電　着
1.0 A
2～ 3時間

電着残液

電着板
（α線スペクトロメトリー）

〔付録・5〕 参考文献（年代順）

（1） C.W.Sill and D.G.Olson : Anal.Chem., 42, 1596 (1970)
“Sources and Prevention of Recoil Contamination of Soil-State Alpha Detectors”

（2） Y.Inoue, M.Sakanoue : J.Radiation Research, 11, 98 (1970)
“The Determination of Plutonium in Soil Samples”

（3） H.Okabayashi, M.Suzuki : NIRS-Pu 8, 87 (1971)
“A Study on Bioassay of Plutonium”

（4） N.A.Talvitie : Anal.Chem., 43, 1827 (1971)
“Radiochemical Determination of Plutonium in Environmental and Biological Samples by Ion Exchange”

（5） N.Y.Chu : Anal.Chem., 43, 449 (1971)
“Plutonium Determination in Soil by Leaching and Ion-Exchange Separation”

（6） T.Nomura, K.Sumazaki, S.Motoyama, N.Szuki : PNCT 831-73-02, 118 (1973)
“Rapid Determination of Plutonium in Bioassay Samples”

（7） V.F.Hodge, F.L.Hoffman, R.L.Foreman, T.R.Folsom : Anal.Chem., 46, 1334 (1974)
“Simple Recovery of Plutonium, Americium, Uranium and Polonium from Lage Volumes of Ocean Water”

（8） REGULATORY GUIDE 4.5, U.S.AEC, 4.5-1 (1974)
“Measurements of Radionuclides in the environment Sampling and Analysis of Plutonium in Soil”

（9） C.W.Sill : Health phys., 29, 619 (1975)
“Some Problems in Measuring Plutonium in the Environment”

（10） V.F.Hodge, M.E.Gurney : Anal.Chem., 47, 1866 (1975)
“Semi-Quantitative Determination of Uranium, Plutonium and Americium in Sea Water”

（11） T.G.Scott,. S.A.Reynol : Radioanal.Lett., 23(4), 275 (1975)
“Determination of Plutonium in Environmental Samples Part II.Procedures”

（12） T.E.Hakonson ; Health Phys, 29, 583 (1975)

"Environmental Pathways of Plutonium into Terrestrial Plants and Animals"

(13) I.K.Kressin, W.D.Moss, E.E.Cambell, H.F.Schulte : Health phys., 28, 41 (1975)
"Plutonium-242 vs. Plutonium-236 as an Analytical Tracer"

(14) 中井敏夫、斉藤信房、石森富太郎編：プルトニウム（柴田雄次、木村健二郎監修）丸善（1976）
「無機化学全書　XVII－2」

(15) I.K.Kressin : Anal,Chem., 49, 842 (1977)
"Electrodeposition of Plutonium and Americium for High Resolution α Spectrometry"

(16) 山県　登，阪上正信：原子力工業，23(7)，73（1977）
「放射化学分析：アルファ放射体（とくにプルトニウム）」

(17) G.S.Barney : J.Inorg.Nucl.Chem., 39, 1665 (1977)
"The Kinetics of Plutonium Oxide Dissolution in Nitric/Hydrofluoric Acid Mixtures"

(18) M.H.Hiatt, P.B.Hahn : Anal.Chem., 51, 295 (1979)
"Simultaneous Determination of Americium and Curium in Soil"

(19) J.M.Cleveland : American Nuclear Sosiety (1979)
"The Chemistry of Plutonium"

(20) V.W.Thomas, Jr. : An Interlaboratory Study, BNWL-SA-6467 (1977)
"Plutonium Analysis in Spiked Bovine Tissues"

(21) R.P.Bernabee, D.R.Percival, F.D.Hindman : Anal.Chem., 52, 2351 (1980)
"Liquid-Liquid Extraction Separation and Determination of Plutonium and Americium"

(22) J.H.Harley : Environmental Measurement Laboratory Procedures Manual, HASL-300 (1980)

(23) E.Mathew, V.M.Matkar, K.C.Pillai : J.Radioanal.Chem., 62, 267 (1981)
"Determination of Plutonium, Americium and Curium in Environmental Materials"

(24) H.A.Boyd, B.C.Eutsler and J.F.McInroy : Proc.Snowbird Actinide Workshop, Oct.15, 1979 (ed.M.E.Wrenn), R D Press, Salt Lake City, 43 (1981)
"Determination of Americium and Plutonium in Autopsy Tissue : Methods and Problems, in 'Actinides in, Man and Animals' "

(25) A.Yamato : J.Radioanal.Chem., 75, 265 (1982)
"An Anion Exchange Method for the Determination of ^{241}Am and Plutonium in Environmental and Biological Samples"

(26) 岡林弘之：日本原子力学会誌, 25, 776 (1983)
「環境中の超ウラン元素」

(27) M.Yamamoto : J.Radioanal.Nucl.Chem,. 90/2, 401 (1985)
"Rapid Dissolution of Plutonium in Soil by Fusion with Ammonium Hydrogen Sulfate followed by Plutonium Determination by Ion Exchange and Alpha Spectrometry"

(28) Y.Takizawa, SH.-I.Hisamatu and T.Abe : J.Radioanal.Chem., 115/2, 241 (1987)
"The Methods for $^{239+240}$Pu Analysis and Their Application to Human Tissues and Food Samples"

本書の作成経過、委員会名簿
及び会議開催経過

1．本書の作成経過

本書は放射能測定調査委託費（放射能調査対策研究委託に係るもの）で、財団法人日本分析センターに委託した成果を、放射線審議会測定部会に諮問して作成したものである。

2．放射能調査対策研究委託時の「プルトニウム及びアメリシウム分析法検討委員会」の委員会名簿

池田	長生	社団法人　日本アイソトープ協会　常務理事
笠井	篤	数理計画株式会社研究開発室　室長
片桐	裕実	動力炉・核燃料開発事業団東海事業所安全管理部環境安全課
河村	日佐男	放射線医学総合研究所環境放射生態学研究部第三研究室　室長
白石	文夫	立教大学原子力研究所　助教授
平井	保夫	茨城県公害技術センター放射能部　部長

事務局　財団法人日本分析センター

福嶋　浩人、野中　信博、新藤　勝盛、森本　隆夫

3．放射線審議会測定部会

イ）放射線審議会測定部会の委員会名簿

委員

（部会長）	浜田	達二	社団法人　日本アイソトープ協会　常務理事
	○池田	長生	社団法人　日本アイソトープ協会　常務理事
	柏木	寛	電子技術総合研究所　所長
	○滝沢	行雄	秋田大学医学部　教授
	○谷村	顕雄	国立衛生試験所　所長

専門委員

阿部	史朗	放射線医学総合研究所　特別研究官
岡野	真治	理化学研究所宇宙研究室　嘱託
押野	昌夫	日本原子力研究所東海研究所保健物理部　部長
小山	雄生	農業環境技術研究所環境管理部計測情報課分析研究室　室長
○阪上	正信	金沢大学名誉教授
戸田	誠	海上保安庁水路部海洋調査課海洋汚染調査室　室長
○広瀬	勝己	気象庁気象研究所地球化学研究部第二室　室長
深津	弘子	財団法人日本分析センター　分析部調査役
○大和	愛司	動力炉・核燃料開発事業団環境技術開発推進本部　次長
吉田	勝彦	水産庁中央水産研究所海洋生産部海洋放射能研究室　室長

○印はワーキンググループIIの方

事務局　原子力安全局原子力安全課防災環境対策室

（敬称略・五十音順）

ロ）放射線審議会測定部会の開催日

測定部会及び測定部会の委員、専門委員の一部の方から構成したワーキンググループⅡで審議を行った。

測定部会開催日

第１５回	平成２年　３月２６日
第１６回	平成２年１１月１９日

ワーキンググループⅡ

第　１回	平成２年　４月２４日
第　２回	平成２年　６月　４日
第　３回	平成２年　７月１３日
第　４回	平成２年　９月１２日

文部科学省放射能測定法シリーズ

1.	全ベータ放射能測定法	昭和51年 9月(2訂)
2.	放射性ストロンチウム分析法	昭和58年12月(3訂)
3.	放射性セシウム分析法	昭和51年 9月(1訂)
4.	放射性ヨウ素分析法	平成 8年 3月(2訂)
5.	放射性コバルト分析法	平成 2年 2月(1訂)
6.	NaI(Tl) シンチレーションスペクトロメータ機器分析法	昭和49年 1月
7.	ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー	平成 4年 8月(3訂)
8.	放射性ジルコニウム分析法	昭和51年 9月
9.	トリチウム分析法	平成 8年 3月(1訂)
10.	放射性ルテニウム分析法	平成 8年 3月(1訂)
11.	放射性セリウム分析法	昭和52年10月
12.	プルトニウム分析法	平成 2年11月(1訂)
13.	ゲルマニウム半導体検出器等を用いる機器分析のための試料の前処理法	昭和57年 7月
14.	ウラン分析法	平成 8年 3月(1訂)
15.	緊急時における放射性ヨウ素測定法	昭和52年10月
16.	環境試料採取法	昭和58年12月
17.	連続モニタによる環境γ線測定法	平成 8年 3月(1訂)
18.	熱ルミネセンス線量計を用いた環境γ線量測定法	平成 2年 2月(1訂)
19.	ラジウム分析法	平成 2年 2月
20.	空間γ線スペクトル測定法	平成 2年 2月
21.	アメリシウム分析法	平成 2年11月
22.	プルトニウム・アメリシウム逐次分析法	平成 2年11月
23.	液体シンチレーションカウンタによる放射性核種分析法	平成 8年 3月(1訂)
24.	緊急時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための試料前処理法	平成 4年 8月
25.	放射性炭素分析法	平成 5年 9月
26.	ヨウ素−129分析法	平成 8年 3月

プルトニウム分析法（1訂）

平成 3年 1月25日 第1刷 発行
平成10年 1月25日 第3刷 発行

発行所

財団法人 日本分析センター

〒263-0002 千葉県千葉市稲毛区山王町 295-3
電話 (043) 423-5325 (代表)
(043) 424-8663 (直通)
FAX (043) 423-4071