

塩素 36 分析マニュアルの 妥当性評価

平成 25 年 8 月

公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター

本書の著作権は、北海道電力株式会社、東北電力株式会社、東京電力株式会社、中部電力株式会社、北陸電力株式会社、関西電力株式会社、中国電力株式会社、四国電力株式会社、九州電力株式会社、日本原子力発電株式会社、電源開発株式会社及び日本原燃株式会社に帰属します。

はじめに

平成 19 年、(旧)原子力安全委員会より「低レベル放射性固体廃棄物の埋設処分に係る放射能濃度上限値について」において、低レベル放射性固体廃棄物の埋設処分に係る放射能濃度上限値の推奨値が報告され、その中で、余裕深度処分の濃度上限値推奨値に塩素 36 が算定されているが、ピット処分の塩素 36 については、他の核種に比べデータが少なく現状では不確実性が多いことが記載された。

このため、廃棄物発生者である原子炉設置者（以下、「事業者」という。）は、(旧)原子力安全委員会の報告を踏まえ、実態を把握することを目的に、ピット処分対象廃棄物中の塩素 36 を分析する手法の開発と標準化に取り組み、塩素 36 放射能濃度のデータを取得した結果、六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センター事業許可申請当時と比較して、ピット処分対象廃棄物中に塩素 36 が多く含まれていることを確認した。

これを受け、日本原燃株式会社は、塩素 36 に係る六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センターの 1、2 号埋設施設への影響について評価した結果を、報告書「日本原燃（株）六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センターにおける低レベル放射性廃棄物の線量評価と今後の対応について（平成 23 年 8 月 31 日）」にまとめ、(旧)原子力安全・保安院に提出した。

これに対し、(旧)原子力安全・保安院は、「六ヶ所低レベル放射性廃棄物の線量評価に係る意見聴取会」（平成 23 年 9 月～平成 24 年 3 月）を開催して日本原燃（株）報告書の評価及び事業者に求める対応をとりまとめ、平成 24 年 3 月 30 日に日本原燃（株）に対する指示文書「日本原燃株式会社六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センターにおける低レベル放射性廃棄物に係る塩素 36 の線量評価及び今後の対応について（指示）」を発出した。

その中で、1 号埋設施設の放射エネルギーをより適切に評価するために、事業者で定める濃縮廃液の塩素 36 の分析マニュアルを見直し、分析の信頼性を向上させることが指示された。

本書は、これらを踏まえて事業者が見直した塩素 36 分析マニュアル「液体試料中の Cl-36 分析法」について、公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センターに設置した専門家による委員会にて妥当性を評価した結果をまとめたものである。

なお、事業者が実施する塩素 36 分析方法が本書に示す「液体試料中の Cl-36 分析法」に準拠しない場合があっても、正当な理由によるものであればこれを排除するものではない。また、「液体試料中の Cl-36 分析法」は、現在の知識と経験に基づき定めたものであり、今後、新たな知見が得られる場合には、必要に応じて適宜見直しが行なわれるべきものである。

目次

1. 塩素 36 分析マニュアルの見直し	1
1.1 目的	1
1.2 見直し前の塩素 36 分析マニュアル	1
1.3 見直しに当たっての対応	1
2. 塩素 36 分析マニュアルの主な見直し内容	1
3. 見直した塩素 36 分析マニュアルの妥当性評価	2
3.1 専門家による妥当性評価	2
3.2 専門家による委員会の設置	2
3.3 専門家による委員会の開催	2
3.4 見直した塩素 36 分析マニュアルによる試行結果の確認	2
4. 見直した塩素 36 分析マニュアル	3

別添：二つの塩素 36 分析マニュアルによるクロスチェック

別紙：液体試料中の Cl-36 分析法

1. 塩素 36 分析マニュアルの見直し

1.1 目的

(旧) 原子力安全・保安院が平成 24 年 3 月 30 日に日本原燃(株) に対して発出した指示文書「日本原燃株式会社六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センターにおける低レベル放射性廃棄物に係る塩素 36 の線量評価及び今後の対応について(指示)(以下、「NISA 文書」という。)」に基づき、1 号埋設施設の放射エネルギーをより適切に評価するために、事業者が定めている液体試料中の塩素 36 の分析マニュアル(以下、「塩素 36 分析マニュアル」という。)を見直す。

1.2 見直し前の塩素 36 分析マニュアル

見直し前の塩素 36 分析マニュアルは、電力共通委託「低レベル放射性廃棄物の Cl-36 放射能濃度評価及び埋設処分時の影響に関する調査」(平成 21 年 3 月)において、原子力発電所から発生する濃縮廃液の塩素 36 放射能濃度の分析を適切に行うために、検出精度の向上及び妨害要因の分離方法について検討し、BWR 発電所で適用するマニュアル(旧 BWR 分析マニュアル)及び PWR 発電所で適用するマニュアル(旧 PWR 分析マニュアル)として整備されたものである。

1.3 見直しに当たっての対応

NISA 文書において、塩素 36 分析マニュアルの見直しについては以下のとおり対応することが指示されている。

- ① 塩素 36 の分離精製過程において、塩素回収率及び分析精度の低下要因並びに系統誤差の要因となる事象を特定し、それらの要因が分析結果に大きな影響を及ぼさないよう考慮すること。
- ② 塩素 36 の放射能濃度の測定において、妨害核種の除去が完了したと判断するための具体的な基準を分析マニュアルに記載すること。
- ③ 分析作業手順の確認が行えるよう、分析作業の記録方法及び当該記録の保存方法について分析マニュアルに記載すること。
- ④ 上記①～③を反映し、見直した分析マニュアルについて、専門家による妥当性の確認及び試行結果の確認を受けること。

2. 塩素 36 分析マニュアルの主な見直し内容

1.3 に示した NISA 文書指示事項①～③に対して、それぞれ表-1 のとおり、二つの塩素 36 分析マニュアル(旧 BWR 分析マニュアル及び旧 PWR 分析マニュアル)に反映した。また、事業者がマニュアルを利用する際の利便性を向上させるために、分析する試料の性状によって、上記二つの分析マニュアルのどちらも適用できるように運用の拡大も併せて行った。

3. 見直した塩素 36 分析マニュアルの妥当性評価

3.1 専門家による妥当性評価

1.3 に示した NISA 文書指示事項④の「専門家による分析マニュアルの妥当性確認」を受けるため、専門家によるレビュー委員会を設置し、事業者が見直した塩素 36 分析マニュアルが NISA 文書の指示内容を適切に反映しているか、3.4 に示す試行結果も踏まえて審議を行い、妥当性を評価した。

3.2 専門家による委員会の設置

専門家による「CI-36 分析マニュアルの妥当性に係るレビュー委員会」を設置した。委員会の委員構成について以下に示す。

- | | | |
|------|--------|--|
| (主査) | 森本 隆夫 | 公益財団法人 日本分析センター 理事 |
| (委員) | 亀尾 裕 | 独立行政法人 日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター 原子力科学研究所 原科研福島技術開発特別チーム 廃棄物分析グループ グループリーダー |
| | 佐々木 隆之 | 京都大学 大学院 工学研究科 原子核工学専攻 准教授 |
| | 末木 啓介 | 筑波大学 数理物質系 化学域 (アイソトープ総合センター) 准教授 |
| | 都筑 康男 | 一般社団法人 原子力安全推進協会 技術支援部 放射線・廃棄物グループ 部長 |

3.3 専門家による委員会の開催

「CI-36 分析マニュアルの妥当性に係るレビュー委員会」は平成 24 年 12 月から平成 25 年 6 月にかけて 4 回開催し、事業者が見直した塩素 36 分析マニュアルの妥当性について審議を行った。委員会の開催実績及び各委員会での議題を表-2 に示す。

3.4 見直した塩素 36 分析マニュアルによる試行結果の確認

1.3 に示した NISA 文書指示事項④の「見直した分析マニュアルについて、専門家による試行結果の確認」を受けるため、見直した二つの塩素 36 分析マニュアルに従い同一試料を分析した結果を比較する相互比較分析（以下、「クロスチェック」という。）を行った。クロスチェックには、あらかじめ塩素 36 放射能濃度が分かっている試料（模擬廃棄物試料）、及び代表発電所（BWR 及び PWR）で採取した濃縮廃液（実廃棄物試料）を用いた。

クロスチェックの結果、二つの塩素 36 分析マニュアルに従った分析はそれぞれ適切と判断され、見直した塩素 36 分析マニュアルの妥当性が確認された。クロスチェックの概要を別添に示す。

4. 見直した塩素 36 分析マニュアル

3.に示したとおり、「Cl-36 分析マニュアルの妥当性に係るレビュー委員会」において専門家による審議を行い、事業者が見直した塩素 36 分析マニュアルの妥当性が確認された。

事業者が見直した塩素 36 分析マニュアル「液体試料中の Cl-36 分析法」を別紙に示す。

表-1 塩素 36 分析マニュアルの主な見直し内容

NISA文書指示事項	見直し項目	見直し内容	見直し理由
塩素36の分離精製過程において、塩素回収率及び分析精度の低下要因並びに系統誤差の要因となる事象を特定し、それらの要因が分析結果に大きな影響を及ぼさないよう考慮すること。	回収率目標値	目安として化学回収率の目標値（50%）を明記。（BWR、PWR共通）	信頼性の向上
	検量線	一点検量線を使用する場合は、分析着手前に、原点を通る直線性の確認を追記。（JIS K 0127「イオンクロマトグラフ分析通則」に則って分析を行う。）（BWR、PWR共通）	分析精度の向上
		検量線濃度範囲内で測定を行うことを明記。また、分析試料濃度が、検量線作成時の最大濃度の20%以上になるように希釈倍率を調整する等、適切な検量線範囲で測定を行う旨を追記。（BWR、PWR共通）	分析精度の向上
	希釈操作	高倍率の希釈を行う場合は、希釈回数を分けて希釈を行う旨を追記。10,000倍希釈について希釈方法を例示。（BWR、PWR共通）	分析精度の向上
	蒸留操作	十分な化学回収率が得られるように、硫酸白煙の定義、適切な加熱保持時間の事前確認、有機物に起因する白煙の発生について注意する等の手順及び注意事項を追記。（PWR）	化学回収率の向上
		蒸留ライン洗浄による塩化物イオンの回収を追記。（BWR、PWR共通）	化学回収率の向上
		目標の化学回収率に満たない場合の対応（低下要因の調査、追加操作、再分析等）を追記。（BWR、PWR共通）	化学回収率の向上
	分離・精製操作	塩化銀沈殿を生成して妨害核種を除く場合における、化学回収率を向上するための留意事項を追記。（BWR）	化学回収率の向上
	放射能濃度	β 線放出率補正は、塩素36標準線源以外の線源を用いている場合に適用する旨を明記。（BWR、PWR共通）	分析精度の向上

表-1 塩素 36 分析マニュアルの主な見直し内容（続き）

NISA文書指示事項	見直し項目	見直し内容	見直し理由
塩素36の放射能濃度の測定において、妨害核種の除去が完了したと判断するための具体的な基準を分析マニュアルに記載すること。	妨害核種の確認	妨害核種の確認方法及び妨害核種除去の判定方法を追記。（BWR、PWR共通）	信頼性の向上
	妨害核種対策の明瞭化	妨害核種の確認方法として、「塩素回収液を液体シンチレーションカウンタにより確認する方法」、「塩化銀沈殿を生成してβカウンタにより確認する方法」及び「塩化銀沈殿を再溶解して液体シンチレーションカウンタにより確認する方法」の3つの方法を並列して記載していたため、これらを体系的に整理。（BWR）	信頼性の向上
分析作業手順の確認が行えるよう、分析作業の記録方法及び当該記録の保存方法について分析マニュアルに記載すること。	記録	分析により得られた塩素36放射能濃度の妥当性を説明するために必要な記録項目とともに、それらの記録を分析結果とともに保存することを明記。（BWR、PWR共通）	信頼性の向上
その他	全般	分析する試料の性状によって、二つの分析方法のどちらでも適用できるように見直し。（BWR、PWR共通）	利便性の向上

注：表中の（BWR）及び（PWR）は、それぞれ、酸分解に硝酸と過マンガン酸カリウムを使用する方法（旧 BWR 分析マニュアル）及び酸分解に硫酸を使用する方法（旧 PWR 分析マニュアル）での見直し内容を示す。

表-2 「CI-36 分析マニュアルの妥当性に係るレビュー委員会」の開催実績

回	開催日	議題
1	平成24年12月14日	<ul style="list-style-type: none"> ・委員会設置の経緯、進め方について ・CI-36分析マニュアル（案）について ・クロスチェックの進め方と模擬廃棄物の条件について
2	平成25年3月22日	<ul style="list-style-type: none"> ・日本分析センターのCI-36分析マニュアル開示について ・クロスチェック方法の一部変更について ・クロスチェック用模擬廃棄物の分析結果について ・実廃棄物のクロスチェックの進め方について ・CI-36分析マニュアルの修正案について
3	平成25年4月23日	<ul style="list-style-type: none"> ・実廃棄物（PWR試料）のクロスチェック分析の進め方について ・実廃棄物（BWR試料）のクロスチェック分析結果について ・CI-36分析マニュアルの修正案について
4	平成25年6月13日	<ul style="list-style-type: none"> ・実廃棄物（PWR試料）のクロスチェック分析結果について ・CI-36分析マニュアルの修正案について ・委員会報告書案について

二つの塩素 36 分析マニュアルによるクロスチェック

1. クロスチェックの進め方

クロスチェックは、同一試料を用いて、同一の分析機関にて、見直した二つの塩素 36 分析マニュアル（旧 BWR 分析マニュアル及び旧 PWR 分析マニュアル）に従った分析を以下の考えに基づき実施した。

- ①分析機関の違いによる分析精度の差異を無くすため、塩素 36 の β 線スペクトルが測定でき、妨害核種の有無を精度高く把握できる一つの分析機関において、二つの分析マニュアルを用いた分析を実施する。
- ②見直した二つの分析マニュアルに従い、既知濃度の塩素 36 を添加した試料（模擬廃棄物試料）を分析し、分析方法の妥当性ととも、当該分析機関の技量を確認する。
- ③見直した二つの分析マニュアルに従い、実際の発電所（BWR 及び PWR）で採取した試料（実廃棄物試料）を分析し、それぞれの分析マニュアルに従った分析値に差がないことを確認することで、各分析マニュアルの妥当性を評価する。

2. クロスチェックに用いた試料

(1) 模擬廃棄物試料

PWR の濃縮廃液を想定して、ほう酸ナトリウムを主成分とし、塩化ナトリウム、溶解性有機物などを含む化学組成の溶液に、塩素 36 及び主要な妨害核種（コバルト 60、セシウム 137、炭素 14 及び硫黄 35）を RI で添加した模擬廃棄物試料を作製した。また、保守的に妨害核種だけを過剰な濃度で添加した試料も追加した。

なお、PWR の濃縮廃液を想定した理由は、塩素 36 の β 線計測上妨害となる成分や有機物を多く含むと考えられるからである。

(2) 実廃棄物試料

PWR 及び BWR からそれぞれ代表的な濃縮廃液を選定し、採取した試料を用いた。

3. 分析方法

(1) 模擬廃棄物試料

妨害核種を標準的な濃度で添加した試料（標準試料）を、旧 BWR 分析マニュアル（以下、「BWR 分析法」という。）及び旧 PWR 分析マニュアル（以下、「PWR 分析法」という。）に従いそれぞれ 3 回ずつ分析し、塩素 36 放射能濃度を測定した。

また、妨害核種を標準試料の 10 倍の濃度で添加した試料（高濃度妨害核種試料）を、PWR 分析法に従い 3 回分析し、塩素 36 放射能濃度を測定した。

なお、模擬廃棄物試料の作製と分析は別の機関で行い、分析が終了するまで、分析機関に対して添加した塩素 36 放射能濃度を伝えないようにした。

(2) 実廃棄物試料

BWR 及び PWR から採取した濃縮廃液を、BWR 分析法及び PWR 分析法に従いそれぞれ 3 回ずつ分析し、塩素 36 放射能濃度を測定した。

4. 分析結果

(1) 模擬廃棄物試料

a. 化学回収率及び妨害核種の除去

BWR 分析法及び PWR 分析法に従った全ての分析において、化学回収率は 70% を超えており、また、塩素 36 の β 線計測上妨害となる γ 核種及び純 β 核種が除去されていることを確認した。

b. 塩素 36 放射能濃度

模擬廃棄物試料に添加した塩素 36 放射能濃度、並びに BWR 分析法及び PWR 分析法に従い分析した塩素 36 放射能濃度を図-1 に示す。図-1 に示したバーの幅は、拡張不確かさ(k=2)を示したものである。

図-1 から、模擬廃棄物試料に添加した塩素 36 放射能濃度と、BWR 分析法及び PWR 分析法に従い分析した各塩素 36 放射能濃度 (BWR 法 1~3(標準)、PWR 法 1~3(標準) 及び PWR 法 1~3(高妨害)) とを比較すると、全ての分析において、両者は不確かさの範囲で重なっていることが分かる。

したがって、BWR 分析法及び PWR 分析法に従い分析した塩素 36 放射能濃度は、いずれも不確かさの範囲内で模擬廃棄物試料に添加した塩素 36 放射能濃度と一致すると判断した。

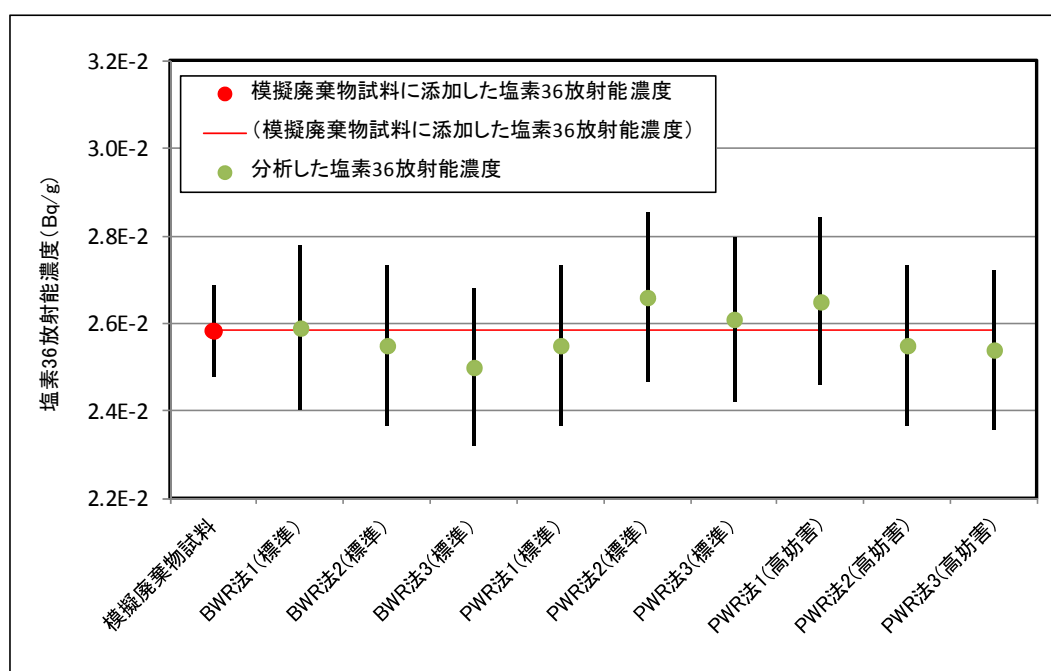


図-1 添加した塩素 36 放射能濃度と分析した塩素 36 放射能濃度との比較

また、分析した塩素 36 放射能濃度と、模擬廃棄物試料に添加した塩素 36 放射能濃度との差の割合を、95%信頼区間から求まる許容誤差と比較し、分析した塩素 36 放射能濃度が全て許容誤差の範囲内であることを確認した。比較した結果を表-1 に示す。

表-1 分析した塩素 36 放射能濃度と許容誤差との比較

	分析した塩素 36 放射能濃度*1 (添加した塩素 36 放射能濃度との差の割合)	許容誤差*2
BWR法1(標準)	0.25 %	< 8.3 %
BWR法2(標準)	1.3 %	< 8.4 %
BWR法3(標準)	3.2 %	< 8.2 %
PWR法1(標準)	1.3 %	< 8.2 %
PWR法2(標準)	3.0 %	< 8.0 %
PWR法3(標準)	1.0 %	< 8.1 %
PWR法1(高妨害)	2.6 %	< 8.2 %
PWR法2(高妨害)	1.3 %	< 8.2 %
PWR法3(高妨害)	1.7 %	< 8.1 %

*1: $|\text{分析した塩素 36 放射能濃度} - \text{添加した塩素 36 放射能濃度}| / \text{添加した塩素 36 放射能濃度} \times 100$

*2: $95\% \text{信頼区間の } t \text{ 値}^{*3} \times \text{合成した不確かさ}^{*4} / \text{添加した塩素 36 放射能濃度} / \sqrt{n}^{*5} \times 100$

*3: 標本が ∞ の母集団に対する 95%信頼区間の t 値 = 1.96

*4: 添加した塩素 36 放射能濃度の不確かさ及び分析した塩素 36 放射能濃度の不確かさ

*5: n は試料数 (各分析データと比較するため =1)

(2) 実廃棄物試料

a. 化学回収率及び妨害核種の除去

BWR 分析法及び PWR 分析法に従った全ての分析において、化学回収率は 60%を超えており、また、塩素 36 の β 線計測上妨害となる γ 核種及び純 β 核種が除去されていることを確認した。

b. 塩素 36 放射能濃度

BWR 分析法及び PWR 分析法に従い分析した塩素 36 放射能濃度を、図-2 (BWR の濃縮廃液) 及び図-3 (PWR の濃縮廃液) に示す。図-2 及び図-3 に示したバーの幅は、拡張不確かさ ($k=2$) を示したものである。

図-2 及び図-3 から、BWR の濃縮廃液、PWR の濃縮廃液ともに、BWR 分析法に従った分析結果 (BWR 法 1~3) と PWR 分析法に従った分析結果 (PWR 法 1~3) とは、ほぼ同じ結果になっていることを確認した。

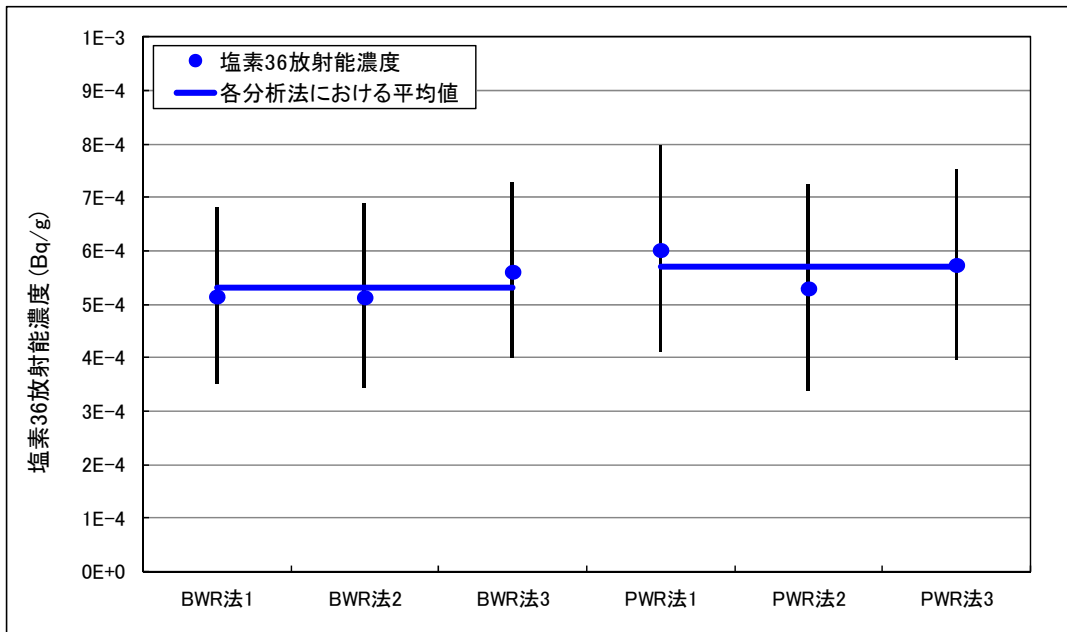


図-2 実廃棄物試料（BWRの濃縮廃液）の塩素36放射能濃度分析結果

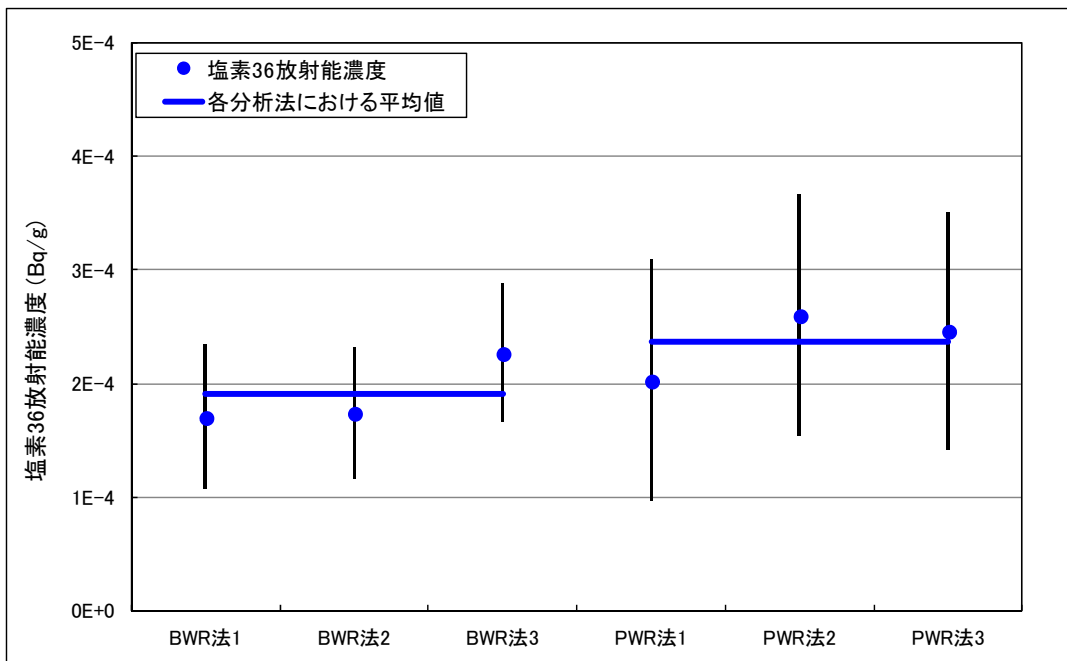


図-3 実廃棄物試料（PWRの濃縮廃液）の塩素36放射能濃度分析結果

また、BWR分析法とPWR分析法で分析したそれぞれの塩素36放射能濃度（平均値）の差を、95%信頼区間から求まる許容差と比較した。BWRの濃縮廃液、PWRの濃縮廃液ともに、両分析法で分析した塩素36放射能濃度の差が、許容差の範囲内であることを確認した。

比較した結果を表-2（BWRの濃縮廃液）及び表-3（PWRの濃縮廃液）に示す。

表-2 二つのマニュアルによる分析平均値の差と許容差との比較
(実廃棄物試料 (BWR の濃縮廃液))

BWR 分析法で分析した 塩素 36 放射能濃度	①分析平均値	5.31E-4 Bq/g
	③拡張不確かさ (最小値)	±1.64E-4 Bq/g
PWR 分析法で分析した 塩素 36 放射能濃度	②分析平均値	5.70E-4 Bq/g
	④拡張不確かさ (最小値)	±1.78E-4 Bq/g
⑤分析平均値の差	①-②	3.87E-5 Bq/g
⑥許容差	$\sqrt{③^2 + ④^2}$	2.42E-4 Bq/g

⑤分析平均値の差 < ⑥許容差

表-3 二つのマニュアルによる分析平均値の差と許容差との比較
(実廃棄物試料 (PWR の濃縮廃液))

BWR 分析法で分析した 塩素 36 放射能濃度	①分析平均値	1.90E-4 Bq/g
	③拡張不確かさ (最小値)	±5.80E-5 Bq/g
PWR 分析法で分析した 塩素 36 放射能濃度	②分析平均値	2.36E-4 Bq/g
	④拡張不確かさ (最小値)	±1.04E-4 Bq/g
⑤分析平均値の差	①-②	4.59E-5 Bq/g
⑥許容差	$\sqrt{③^2 + ④^2}$	1.19E-4 Bq/g

⑤分析平均値の差 < ⑥許容差

(3) 分析結果まとめ

(1)及び(2)に示したとおり、見直した二つの分析マニュアルに従い模擬廃棄物試料及び実廃棄物試料の塩素 36 放射能濃度を分析した結果、模擬廃棄物試料の分析においては、既知の塩素 36 放射能濃度と不確かさの範囲内で一致することを確認し、実廃棄物試料の分析においては、二つの分析マニュアルの分析結果が不確かさの範囲内で一致することを確認した。

また、全ての分析において、化学回収率は 60%を超えており、塩素 36 の β 線計測上妨害となる γ 核種及び純 β 核種が除去されていることも確認した。

以上のことから、二つの塩素 36 分析マニュアルに従った分析はそれぞれ適切と判断され、見直した塩素 36 分析マニュアルの妥当性が確認できた。

液体試料中の Cl-36 分析法

平成 25 年 8 月

北海道電力株式会社
東北電力株式会社
東京電力株式会社
中部電力株式会社
北陸電力株式会社
関西電力株式会社
中国電力株式会社
四国電力株式会社
九州電力株式会社
日本原子力発電株式会社
電源開発株式会社
日本原燃株式会社

はじめに

平成 24 年 3 月、(旧)原子力安全・保安院から、「日本原燃株式会社六ヶ所低レベル放射性廃棄物埋設センターにおける低レベル放射性廃棄物に係る塩素 36 の線量評価及び今後の対応について（指示）」が発出された。

その中で、原子炉設置者（電気事業者）で定める濃縮廃液の塩素 36 の分析マニュアルを見直すこと、また、見直しに当たっては、以下のとおり対応することが指示された。

- ①塩素 36 の分離精製過程において、塩素回収率及び分析精度の低下要因並びに系統誤差の要因となる事象を特定し、それらの要因が分析結果に大きな影響を及ぼさないよう考慮すること。
- ②塩素 36 の放射能濃度の測定において、妨害核種の除去が完了したと判断するための具体的な基準を分析マニュアルに記載すること。
- ③分析作業手順の確認が行えるよう、分析作業の記録方法及び当該記録の保存方法について分析マニュアルに記載すること。

本マニュアルは、これらの指示事項などについて、電気事業者でマニュアルの記載内容を見直したものである。

1. 本マニュアルについて

本マニュアルは、測定試料の性状に応じて、酸分解に硝酸と過マンガン酸カリウムを使用する方法（旧 BWR 分析マニュアル）及び酸分解に硫酸を使用する方法（旧 PWR 分析マニュアル）の2つの分析方法からなる。

以下にそれぞれの分析方法の特徴を記載する。

マニュアル名	特 徴
酸分解に硝酸と過マンガン酸カリウムを使用する方法 （旧 BWR 分析マニュアル）	<ul style="list-style-type: none"> • BWR の濃縮廃液のような Cl-36 のβ線測定上の妨害成分が比較的少ないと考えられる性状をもつ液体試料に含まれる Cl-36 の定量分析に適用する。 • 原子炉冷却材として純水を用いる BWR で発生する比較的有機物が少ない濃縮廃液を想定して開発されたものである。 • Cl-36 の蒸留条件により Cl-36 のβ線測定上の妨害核種を除去する特徴があり、処理プロセスが比較的簡便に構成されている特徴をもつ。
酸分解に硫酸を使用する方法 （旧 PWR 分析マニュアル）	<ul style="list-style-type: none"> • PWR の濃縮廃液のような Cl-36 のβ線測定上の妨害成分を多く含むと考えられる性状をもつ液体試料に含まれる Cl-36 の定量分析に適用する。 • PWR で発生する塩濃度が高く比較的有機物が多い濃縮廃液を想定して開発されたものである。 • 有機物の影響を排除しつつ Cl-36 を含む揮発性核種をまとめて蒸留回収した後、沈殿分離法を主体に Cl-36 を精製する手法であり、処理プロセスが比較的複雑に構成されている特徴を持つ。 • PWR 試料では、Cl-36 のβ線測定を妨害する純β線放出核種の存在が確認された試料があり、Cl-36 のβ線測定上妨害となる核種として推定された S-35、Fe-60、Se-79、Eu-155 などから、Cl-36 を沈殿分離法により積極的に精製するプロセスを取り入れており、妨害核種濃度が比較的高いと想定される試料の分析に適している。

なお、どちらのマニュアルを選択するかについては、第2項に示す。

2. 分析方法の選択

「酸分解に硝酸と過マンガン酸カリウムを使用する方法（旧 BWR 分析マニュアル）」と「酸分解に硫酸を使用する方法（旧 PWR 分析マニュアル）」については、BWR および PWR の濃縮廃液を用いたクロスチェック分析により、同等の Cl-36 放射能濃度 (Bq/g) が得られることが確認されている*¹。したがって、どちらの分析マニュアルを用いて分析しても同等の結果が得られる。

分析マニュアルの選択については、分析マニュアルの特徴を理解して分析者が判断して良い。

分析者が分析マニュアルを選択する際の判断目安は以下のとおりである。

- 対象試料が発生した炉型式に合わせて開発されたマニュアルを選択する。
- PWR 試料において、試料中の妨害核種が容易に除去可能であり、適切に Cl-36 の β 線を測定することが可能であると判断された場合は、「酸分解に硝酸と過マンガン酸カリウムを使用する方法（旧 BWR 分析マニュアル）」を選択して良い。
- BWR 試料において、Cl-36 の β 線測定上の妨害核種が完全に除去できない場合には、「酸分解に硫酸を使用する方法（旧 PWR 分析マニュアル）」を選択して良い。
- 過去実績などから分析方法を選択しても良い。

分析方法選択の妥当性は、分析マニュアルに記載された手順に従い、妨害核種の有無、化学回収率の判定により確認する（妨害核種の除去が可能で、化学回収率が目標値を満足していれば、適切に分析ができていると判断する）。

* 1 : 公益財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター、「塩素 36 分析マニュアルの妥当性評価」、平成 25 年 8 月

3. 分析マニュアル

- I 酸分解に硝酸と過マンガン酸カリウムを使用する方法（旧 BWR 分析マニュアル）
- II 酸分解に硫酸を使用する方法（旧 PWR 分析マニュアル）

液体試料中の C1-36 分析法

I 酸分解に硝酸と過マンガン酸カリウムを 使用する方法

(旧 BWR 分析マニュアル)

—目 次—

1. 適用範囲.....	I-1
2. 分析法の概要.....	I-1
3. 分析を実施する上での注意事項.....	I-1
3.1 化学回収率.....	I-2
3.2 分析精度.....	I-2
4. 分析装置・器具.....	I-3
4.1 分析装置.....	I-3
4.2 器具.....	I-4
5. 試薬.....	I-5
5.1 試薬.....	I-5
5.2 担体試薬（標準溶液）.....	I-6
6. 分離・精製操作.....	I-6
6.1 試料の準備.....	I-6
6.2 分離・回収操作.....	I-7
6.3 γ 線放出妨害核種の確認.....	I-10
6.4 分離・回収操作後の塩化物イオン量測定.....	I-10
7. 放射能測定.....	I-14
7.1 β カウンタによる妨害核種の確認.....	I-14
7.2 液体シンチレーションカウンタによる妨害核種の確認.....	I-19
7.3 Cl-36 の測定.....	I-26
7.4 Cl-36 標準線源を用いた測定器の校正.....	I-28
8. 放射能濃度の計算.....	I-32
8.1 化学回収率及び測定用試料の分取率.....	I-32
8.2 Cl-36 の計数効率.....	I-34
8.3 Cl-36 放射能濃度.....	I-35
8.4 検出限界値.....	I-35
9. 分析フロー.....	I-37
10. 記録の保存.....	I-38

10.1 分析対象試料に関する記録.....	I -38
10.2 化学回収率補正に関する記録.....	I -38
10.3 放射線測定に関する記録.....	I -40
10.4 放射能濃度計算記録.....	I -40

1. 適用範囲

本分析法は、BWRの濃縮廃液のようなC1-36のβ線測定上の妨害成分が比較的少ないと考えられる性状をもつ液体試料に含まれるC1-36の定量分析に適用する。これは、BWRの濃縮廃液の特徴として、原子炉冷却材は純水に近いことから、C1-36のβ線測定上妨害となる成分(S-35、Fe-60、Se-79、Eu-155などの核種及び有機物など)の存在濃度が比較的低いと想定されることにある。

2. 分析法の概要

C1-36は、半減期 3.01×10^5 年でβ崩壊し、最大エネルギー709keVのβ線を98.1%の放出率で放出する核種である。

本分析法では、試料中の塩化物イオン濃度をあらかじめ確認した上で分析に必要となる塩化物イオン担体を加え、試料中の塩素は、硝酸及び過マンガン酸カリウムを順次添加し加熱する酸化ガス化回収操作により精製し、C1-36が放出するβ線を測定することで、試料中のC1-36濃度(Bq/g)を求める。

試料中の塩化物イオン濃度はイオンクロマトグラフィーなどにより定量する。

C1-36が放出するβ線を測定する上で妨害となる放射性核種が分離精製操作により除去されていることを確認した後、C1-36が放出するβ線を測定する。

なお、本分析法は、放射化学分析により求められるC1-36の検出限界値の目安を 2×10^{-4} Bq/mlとして作成したものであり、分析試料量は500mlにしている。より低濃度の検出限界が必要な場合、又は試料中のC1-36濃度が高く十分にC1-36放射能が検出される試料を分析する場合には、適切に試料量を調整して分析を実施することも可能である。

3. 分析を実施する上での注意事項

このマニュアルに記載した分析操作は、C1-36分析を実施する上での基礎的な指針を与える目的で記載されたものであり、各操作条件は、分析対象試料の液性や共存核種の状況に合わせて適切に調整する必要がある。

また、分析結果には不確かさが付随するものであり、希釈、分取などの操作を実施するためには、その操作により合成される不確かさを考慮して、適切な容量、質量を用いる必要があることを認識して、分析を実施する必要がある。以下に、C1-36放射化学分析結果の信頼性を確保する上での基本的事項を示す。

3.1 化学回収率

化学回収率は、放射線測定器の検出限界値と分析に要求される C1-36 の検出限界値により目標値を定めるものであるが、分析操作の信頼性を確保する観点から、その目標値は 50%以上^{*1}とする。

これに満たない場合は化学回収率の低下した要因の検討を行い、再分析などを行うこととする。ただし、可能な限り再分析を行うこととするが、試料量には限りがあるため、化学回収率目標値を満足しない場合においても、C1-36 の β 線が有意に検出されていること、分離精製後の塩素量が正しく求められていることなど、化学回収率が低い結果であっても、測定時間を延長することによって目標とする検出限界値を満足するなど、分析測定に対する妥当性を示すことが可能であれば、その分析結果を採用できるものとする。また、化学回収率の低下した要因の評価を行うため、測定データなどを記録しておくこと。

* 1 : 化学回収率は低くても試料中の C1-36 濃度が高い場合には C1-36 を有意に検出することは可能である。しかし、放射化学分析結果の信頼性を確保するためには、ある程度の化学回収率が確保されていることが望ましい。そのため、本分析法開発時の実績や平成 24 年 12 月から平成 25 年 6 月にかけて（公財）原子力環境整備促進・資金管理センターが主催した有識者による C1-36 分析マニュアルの妥当性に係るレビュー委員会で実施したクロスチェック分析の実績を基準とし、発電所における C1-36 分析の作業性などを考慮して目標とする化学回収率を 50%以上とした。

3.2 分析精度

分析操作では以下の点に注意を払い、最適な分析精度^{*2}を確保するよう心がける必要がある。

- ①計量器 : 計量精度がトレースできる計量器を用いること。
- ②標準物質 : 可能な限り国家標準又は国際標準にトレーサブルな標準物質を用いること。
- ③濃度測定 : 検量線法による濃度測定を実施する場合は、分析の不確かさに配慮し、精度のよい分析結果が得られる条件（検量線濃度範囲など）を採用する

こと。

- ④希釈操作：希釈操作を実施する場合は極端な希釈倍率の設定を避け、高倍率の希釈を行う場合は、希釈回数を分けて希釈するなど、分析精度を著しく悪化させないよう配慮すること。

* 2：六ヶ所低レベル放射性廃棄物の線量評価に係る第3回意見聴取会（平成24年2月1日）資料3-1によると、C1-36の放射化学分析の相対標準不確かさとして最大45%程度の精度が得られる。なお、この分析精度は、分析操作の各プロセスで実施する希釈、測定などの操作が適切に実施されていることを前提としている。

4. 分析装置・器具

分析に使用する装置・器具類を、以下に示す。ガラス器具類は、原則としてJIS R 3503（化学分析用ガラス器具）、JIS R 3505（ガラス製体積計）に規定されているものを使用する。

4.1 分析装置

- (1) イオンクロマトグラフィー分析装置（Cl⁻イオンが定量可能なもの）

濃縮廃液中の塩化物イオン濃度は高濃度（通常数百～数千ppm程度）であることから、吸光光度法などの定量法を用いてもかまわない。イオンクロマトグラフィー以外の分析法を用いた場合においても、濃縮廃液中の塩化物イオン濃度を正確に測定する方法を採用すること。

- (2) NaI シンチレーション検出器又はGe 半導体検出器

NaI シンチレーション検出器：結晶サイズ3インチ×3インチ程度のもの

Ge 半導体検出器：相対効率20%程度のもの

上記検出器はγ線放出核種が除去されていることを確認するために使用するものであり低バックグラウンド、高効率の検出器が選択可能であればそれを使用する。

- (3) 液体シンチレーションカウンタ【外部標準チャンネル比（ESCR）測定機能を有するもので、効率トレーサ（ETM）解析機能を有する装置が望ましい】

- (4) 2π ガスフローカウンタ（窓無しタイプが良い）又はGM計数管などのβカウンタ

上記(3)の液体シンチレーションカウンタにて妨害核種の確認及び C1-36 濃度の測定を行う場合には、本装置は必要ない。また、基本的に β カウンタは妨害核種の確認のために使用するが、C1-36 の標準物質を用いた機器校正が実施可能な場合は、C1-36 放射能の測定に使用することもできる。

- (5) 恒温乾燥機
- (6) 化学天秤 (0.1mg まで測定可能なもの)
- (7) 超音波洗浄機

4.2 器具

(1) C1-36 塩素ガス分離装置 (図 6-1 参照、装置構成器具を①～⑰に示す)

- ① マントルヒータ (2000ml 丸底用)
 - ② セパラブルフラスコ (2000ml 丸底)
 - ③ セパラブルカバー (2000ml 用、三口 24/40 19/38×2)
 - ④ 分液ロート円筒型 (50ml、15/25)
 - ⑤ 径違い連結管 (15/25 19/38)
 - ⑥ 毛細管 (19/38)
 - ⑦ 曲管 (90° 19/38)
 - ⑧ アリン氏冷却管 (300mm 19/38 24/40)
 - ⑨ 吸引ポンプ
 - ⑩ 流量計
 - ⑪ よう素吸収用ガス洗浄瓶 (250ml、ガラスろ過板付き 84GP250 セット)
 - ⑫ 塩素吸収用バブラ (30ml、ガラスろ過板付き)
 - ⑬ カルシウム円筒 (240mm)
 - ⑭ テフロンチューブ (6/7 ϕ)
 - ⑮ シリコンチューブ (6/8 ϕ)
 - ⑯ 三脚支持台
 - ⑰ 三方コック
- (2) pH 計 (使用前に標準溶液により校正を実施する) 又は pH 試験紙
- (3) ビーカ (各種容量)
- (4) メスフラスコ (各種容量)

- (5) 低カリウムガラスバイアル瓶 (20ml、プラスチック製ふた)
- (6) ポリビン (各種容量)
- (7) ディスペンサ (各種容量)
- (8) 駒込ピペット
- (9) メスシリンダ (各種容量)
- (10) 沸石
- (11) 吸引ろ過装置一式 (真空ポンプ、吸引ろ過鐘、フィルタホルダ)
- (12) メンブレンフィルタ (0.45 μ m)、ろ紙 (5C)
- (13) マイラ
- (14) ステンレス試料皿
- (15) マウント用ディスク (図 7.1-1 参照)
- (16) リング (図 7.1-1 参照)
- (17) 比重計
- (18) 温度計
- (19) マイレックスフィルタ (孔径 0.45 μ m)

5. 試薬

分析に使用する試薬の調製方法を、以下に示す。分析で用いる水は、蒸留水又はイオン交換水 (以下、「純水」という。) とする。試薬については、原則として日本工業規格に準ずるものを使用し、日本工業規格に制定されていない場合には、これに準ずる品質の試薬を使用する。

5.1 試薬

- (1) 水酸化ナトリウム溶液 (1mol/l)

水酸化ナトリウム 40g を純水に溶解し、1000ml にメスアップする。

- (2) 硝酸 濃硝酸 (60~61%)
- (3) 過マンガン酸カリウム溶液 (0.075g/ml)

過マンガン酸カリウム 37.5g を純水に溶解し、500ml にメスアップする

- (4) 過酸化水素水 (30~35.5%)
- (5) 液体シンチレータ

・Hionic Flour [PerkinElmer、Inc. 製] を推奨 (回収溶液を直接測定する場合)

などで Cl-36 の検出可能な濃度をできるだけ高めたい場合)。

- ・Ultima Gold AB [PerkinElmer、 Inc. 製] (塩化銀沈殿を生成してから測定する場合などではこれを使用することも可能)。
- ・試料中塩濃度などを考慮し、混合条件が確認できれば、他のシンチレータを用いることも可能である。

(6) 硝酸銀溶液 (10%)

硝酸銀 10g を純水に溶解し、100ml にメスアップする。冷暗所で保管する。

(7) アンモニア水 (28.0-30.0%)

(8) 硫化アンモニウム (0.6-1.0% as S)

(9) シリカゲル：乾燥剤

(10) アスカライト：CO₂ 吸収剤

(9) と (10) により精製した室内空気をキャリアーガスとして使用する。

5.2 担体試薬 (標準溶液)

- (1) 塩化物イオン標準溶液 (1000mg/l as Cl⁻) : 化学分析用、塩素担体溶液としても使用し、この場合は NaCl とする。
- (2) よう素担体溶液 (10g/l as I⁻) : NaI

6. 分離・精製操作

6.1 試料の準備

- (1) 試料の密度 (ρ : g/ml) を測定する。
- (2) 試料を分取し、必要に応じてろ過、希釈して、試料中の塩化物イオン濃度 (C_{Cl} : mg/l) をイオンクロマトグラフィーなどにより測定する。(注1)

注1 : ・測定用試料の塩化物イオン濃度が、イオンクロマトグラフィーの検量線最大濃度の 20%~100% となるように希釈倍率を調整して測定する。また、マトリクス効果を受け易い測定条件で測定する場合は、標準添加法を採用しても良い。(低濃度での測定における不確かさの増加を防止)

- ・一点検量線を使用する場合は、分析着手前に多点検量線が原点を通る直線性を有することの確認を行う。(JIS K 0127 「イオンクロマトグラフィー分析

通則」に則って分析を行う。)

- ・高倍率の希釈を行う場合は、各計量操作の不確かさを現実的な範囲で小さく維持することを目的として希釈回数を分けて希釈を行う。

(例) 10,000 倍の希釈を行う場合

- ①10 μ l のディスペンサ (公差 0.15 μ l) で原液を分取して全量 100ml のメスフラスコ (公差 0.1ml) で希釈する操作により 10,000 倍希釈する場合には、希釈操作により発生する不確かさの合成は、以下のとおりとなる。

$$\begin{aligned}\frac{100 \pm 0.1}{0.01 \pm 0.00015} &= 10,000 \pm 10,000 \times \sqrt{\left(\frac{0.1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.00015}{0.01}\right)^2} \\ &= 10,000 \pm 150\end{aligned}$$

- ②1ml のディスペンサ (公差 0.009ml) で原液を分取して全量 100ml のメスフラスコで希釈する操作を 2 回繰り返して 10,000 倍希釈する場合には、希釈操作により合成される不確かさの評価は、以下のとおりとなる。

$$\begin{aligned}\frac{100 \pm 0.1}{1 \pm 0.009} \times \frac{100 \pm 0.1}{1 \pm 0.009} &= 10,000 \pm 10,000 \times \sqrt{\left[\left(\frac{0.1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.009}{1}\right)^2\right] \times 2} \\ &= 10,000 \pm 128\end{aligned}$$

希釈による不確かさは、伝播則により合成されるため、原液の分取と希釈後の体積計の精度の二乗和となる。したがって、計量の不確かさが相対的に大きくなる極端に少量の体積計を用いることを避けて、合理的な希釈操作を実施することを心がける。

- ◎各容量容器の不確かさは、JIS K 0970 : ピストン式ピペット、JIS R 3505 : ガラス製体積計より引用。ただし、ピストン式ピペットの公差として用いた値は最大許容系統誤差と最大許容偶然誤差の合成値として求めた値とした。

6.2 分離・回収操作

- (1) 塩素ガス分離装置 (図 6-1 参照) をセットして、よう素吸収用ガス洗浄瓶に吸収液として水酸化ナトリウム溶液 (1mol/l) 50ml を入れて三方コックを調整して吸引ポンプに接続する。塩素吸収用バブラー (2 連) に、それぞれ水酸化ナトリウム溶液 (1mol/l) 20ml を入れ通気の準備をしておく。

(2) 塩化物イオン量 500mg-Cl 程度を目安に、試料 (V_s : ml) をメスシリンダで量り取り、セパラブルフラスコに入れる。試料液が少ない場合は、500ml 程度になるよう、純水で調整する。(注2)

試料液中に廃樹脂などの存在が認められる場合には、必要に応じてろ過などにより除去する。(注3)

注2 : ・塩化物イオン量は 500mg-Cl については、後の操作(10)で用いる塩素吸収液量 (20ml) を前提に設定していることから、塩化物イオン量は 500mg-Cl を著しく超えないようにすること。これは、塩化物イオン量が多いと液体シンチレーションによる測定に影響を与えるためである。

・6.1(2)で求めた試料中の塩化物イオン濃度が低く、試料に含まれる塩化物イオン量が 40mg に満たない場合は、分析試料の塩化物イオン量が適切となるように、添加する塩化物イオン標準溶液添加量 (V_{Clst}) を次式により求め、塩化物イオン標準溶液を添加する。なお、本分析法で取り扱う塩化物イオン量は 40mg 以上を目安とするとよい。

$$V_{Clst} = \frac{40 - A_I}{C_{st}} \times 1000$$

$$A_I = C_{Cl_I} \times \frac{V_s}{1000}$$

ここに、
 V_{Clst} : 塩化物イオン標準溶液添加量 (ml)
 A_I : 試料中の塩化物イオン量 (mg)
 C_{st} : 塩化物イオン標準溶液の濃度 (mg/l)
 C_{Cl_I} : 試料中の塩化物イオン濃度 (mg/l)
 V_s : 分析試料量 (ml)

なお、ここで加えられた塩化物イオン標準溶液添加量 (A_2 : mg) は、次式で求めることができる。

$$A_2 = C_{st} \times \frac{V_{Clst}}{1000}$$

注3 : 濃縮廃液に混入すると考えられる廃樹脂は再生済みのもので Cl-36 の放射能濃度は低いと考えられ、本分析法を開発した際に、3種類の濃縮廃液にて、

残渣をアルカリ溶解して塩化物イオン量の分析が行われており、～0%（分析値はマイナスになっている。）、0.4%、2.6%と無視できるくらい少ない結果が得られている。また、濃縮廃液に存在していた樹脂をアルカリ溶解して塩化物イオン量の分析も行われており、樹脂 1g あたり 3mg-Cl を含有していたことから、これを参考に、濃縮廃液からろ過などにより除去した樹脂の量を測定し、6.1(2)で測定した濃縮廃液中の塩化物イオン量と比較して無視できるくらい少ないことを確認しても良い。無視できないと考えられる場合は、不溶解として存在する樹脂などをアルカリ溶解して塩化物イオン量を分析して確認し、更に、塩化物イオン量として無視できないと判断される場合は、Cl-36 の分析を行う。

- (3) 沸石数個、よう素担体溶液 1ml（よう素として 10mg）を試料溶液に添加する。
- (4) 冷却水を流す。ポンプで吸引しながら、シリカゲルとアスカライトで乾燥、脱炭酸した空気を通気する（100ml/min 程度）。
- (5) 試料溶液が 70℃程度から沸騰直前になるよう、マントルヒータで 30 分程度加熱する。
- (6) 硝酸を 3mol/l となるよう（試料 500ml あたり硝酸 150ml）、少量ずつ添加する。
- (7) 硝酸添加後、加熱状態で 3 時間通気を行い、発生するガスをよう素吸収液（よう素吸収用ガス洗浄ビン）に捕集する。
- (8) (7)の操作の 3 時間経過後、三方コックを切り替え、塩素吸収液（水酸化ナトリウム溶液（1mol/l）20ml）の入った塩素吸収用のバブラ 2 連に切り替える。よう素吸収液は、塩素の化学回収率が低かった際の要因検討に資するため、分析が終了するまで保存しておくこと。
- (9) 過マンガン酸カリウム溶液（0.075g/ml）250ml を試料溶液に添加して、加熱状態で 2 時間通気を行い、発生するガスを吸収液（塩素吸収用バブラ）に捕集する。
- (10) (9)の操作の 2 時間後、マントルヒータを OFF にしてから、通気を停止する。セパラブルフラスコに残留した試料は、化学回収率が低かった際の要因検討に資するため、分析が終了するまで保存しておくこと。
- (11) 化学回収率向上のため、塩素ガス分離装置から塩素吸収用バブラに至る全ラインを純水にて洗浄し、ラインに付着した塩化物イオンを塩素回収液として回収しても

良い。2 連目の塩素吸収液は、化学回収率が低かった際の要因検討に資するため、分析が終了するまで保存しておくこと。(注4)

注4： 化学回収率が低下した場合、2 連目の塩素吸収液に塩素ガスが移行している可能性がある。その際には、2 連目についても塩化物イオン濃度を測定すること。(注6参照)

6.3 γ 線放出妨害核種の確認

(1) 6.2(9)で得た1連目の塩素吸収液を、ポリビンに移し、過酸化水素水0.5mlを添加して、攪拌する。pH計又はpH試験紙を用いてpHを確認し、酸性の場合は中性になるまで水酸化ナトリウム溶液(1mol/l)を添加し、添加量を記録する。NaIシンチレーション検出器又はGe半導体検出器で測定して、妨害核種の有無を確認する。(注5)

注5： ここで確認すべき γ 線放出核種の検出限界値は、後に実施するC1-36の検出限界値を十分に下回っている必要がある。目標とする検出限界値は液体シンチレーションカウンタの検出限界値に応じて変化するが、概ね0.1Bq/20mlを目標とする。これは、C1-36検出目標を2.で示したように 2×10^{-4} Bq/ml(=0.1Bq/500ml)とする場合であり、回収液20mlにて、Co-60などが0.1Bq以下でないと妨害が発生するためである。すなわち、C1-36の検出濃度に応じて、 γ 線放出核種の検出限界値を適宜設定しても良い。

(2) 妨害核種が確認された場合は、試料液をセパラブルフラスコに移し、6.2(4)からの操作を再度実施する。

6.4 分離・回収操作後の塩化物イオン量測定

(1) 6.3で γ 線放出妨害核種がないことが確認されたら、試料液をビーカに移し、蒸発乾固する。純水を加えて溶解後、アルカリ性の場合は硝酸を添加して中和し、メスフラスコを用いて純水で20ml(V_m)に定容する。

(2) (1)の溶液の一部(V_{mII} 、例えば1ml程度)をメスフラスコに分取し、純水で定容

し (V_{m12} , 例えば 100ml 程度)、必要に応じて希釈し、イオンクロマトグラフィーなどにより塩化物イオン濃度 (C_{Y2} : mg/ml)を測定する。(1)の溶液の塩化物イオン濃度 (C_Y : mg/ml)を求め、この時点での化学回収率 (Y_{Cl} : %) を算出する。(注6)

注6 : ・この時点での化学回収率の算出方法は 8.1 の《7.2.1.1 で液体シンチレーションカウンタで測定用試料を調製した場合》と同じである。

- ・塩化物イオン濃度の測定法は 6.1 注1 に従うこと。
- ・化学回収率の目標値は 50%以上 (3.1 参照) であり、これに満たない場合は化学回収率が低下した要因の検討を行い、以下の対応を行うこと。

【化学回収率低下時の措置 (例)】

化学回収率低下時の措置として、残留液、よう素吸収液及び塩素吸収液の 2 連目の塩化物イオン濃度を測定して、化学回収率が低下する要因となった移行先を特定し、特定された移行先に応じて、例えば、以下のように、残っている試料を用いて化学回収率の向上を行う又は新たな試料を用いて再分析を行うことが考えられる。

○よう素吸収液に塩素ガスが多く移行していることが原因の場合：濃縮廃液中の Cs-137 濃度を分析して、スケーリングファクタ法で評価するなどにより I-129 の濃度が Cl-36 の濃度に対して無視できるくらい少ないことを確認し、よう素吸収液側の Cl-36 濃度を分析する、又は、よう素を分けないうで塩素吸収用バブラで回収するようにして 6.2(1)から再分析を行う。ただし、いずれの方法とも、よう素回収液に移行する可能性のある C-14 などの妨害を避けるため、7.2.1.2 の塩化銀沈殿生成をして分析することが望ましい。

○2 連目の吸収液に塩素ガスが多く移行していることが原因の場合：2 連目の塩素回収液中の塩化物イオンを含んで化学回収率が 50%以上となる場合は、1 連目と合わせて測定する、又は、6.2(2)で調整した試料の塩化物イオン量が高いことが要因と考えられるので、この塩化物イオン量が低くなるように再調整して 6.2(1)から再分析を行う。

○残留液に塩素が多く残留していることが原因の場合：塩素ガス分離装置を再度セットして、セパラブルフラスコに残留している試料に、過マンガン

酸カリウムを更に添加し、再分離・再回収操作を行い、化学回収率の改善を図る、又は6.2(9)で添加する過マンガン酸カリウムの添加量を増やして6.2(1)から再分析を行う。

可能な限り、上記のような措置を行うこととするが、試料量には限りがあるため、化学回収率の目標値を満足しない場合においても、C1-36のβ線が有意に検出されていること、分離精製後の塩化物イオン量が正しく求められていることなど、化学回収率が低い結果であっても、測定時間を延長することによって目標とする検出限界値を満足するなど、分析測定に対する妥当性を示すことが可能であれば、その分析結果を採用できるものとする。また、化学回収率の低下した要因の評価を行うため、測定データなどを記録しておくこと。

- ・本分析法を開発した際の実濃縮廃液により確認されている塩素のマスバランスの例は、以下のとおりであり、通常は化学回収率の低下要因にはならないが、濃縮廃液の性状などにより、残留液又はよう素吸収液に存在している可能性もある。

- ・塩素吸収液 : 1段目 82.9%、2段目 0.4% (開発当時の過マンガン酸カリウムの添加量は未定で、この試験結果は25gを添加したものである。本分析マニュアルでの過マンガン酸カリウムの添加量は $18.75\text{g}(=0.075\text{g/ml} \times 250\text{ml})$ であり、この試験での添加量より若干少ない。)

- ・よう素吸収液 : 0.1%

- ・残留液 : 1%程度 (過マンガン酸カリウムの添加量を更に5gずつ2回に分けて添加して測定)

なお、平成24年12月から平成25年6月にかけて(公財)原子力環境整備促進・資金管理センターが主催した有識者によるC1-36分析マニュアルの妥当性に係るレビュー委員会を実施したクロスチェック分析で実施されている実廃棄物の分析結果では以下のとおりである。

- ・塩素回収液 : 62.7%

- ・よう素吸収液 : 0.7%以下

7. 放射能測定

C1-36 放射能の測定は、液体シンチレーションカウンタで実施する。ただし、液体試料中の C1-36 以外の純 β 核種が測定用試料へ混入する可能性があるため、妨害核種の存在の有無を確認する必要がある。

この妨害核種の確認操作は、使用可能な液体シンチレーションカウンタの種類によって異なる。ALOKA（現 日立アロカメディカル）社製 LSC-5000 又は 6000 シリーズで、かつ外部標準線源に Cs-137 が装備されている液体シンチレーションカウンタが使用可能な場合、もしくは、C1-36 校正線源を用いて液体シンチレーションカウンタの校正が実施可能な場合、又は同一機種の数台の液体シンチレーションカウンタで C1-36 校正線源を用いて校正を実施し、図 7.2-1 と同様の関係式が求められている場合は、7.2 に示す操作により、液体シンチレータと混合することで、液体シンチレーションカウンタ測定用カクテルを調製し、妨害核種の有無を確認する。

上記仕様の液体シンチレーションカウンタを使用することができない場合は、7.1 に示す方法で、妨害核種の有無を確認する。

妨害核種が存在しないことを確認した試料は、液体シンチレーションカウンタの効率トレーサ法、又は C-14 もしくは C1-36 の標準線源を用いて取得した外部標準チャンネル比 (ESCR) / 効率曲線などの 7.3 で示す方法を用いて C1-36 濃度を求める。

7.1 β カウンタによる妨害核種の確認

この方法は、塩化銀沈殿から放出される β 線を厚さの異なるアルミニウム板を透過させて、順次その放射能を測定することで、試料から放出されている β 線の最大エネルギーを推測し、単一核種の β 線であることを確認するものである。

なお、本方法で妨害核種が存在しないことを確認した場合は、 β カウンタで放射能濃度を測定する、又は 7.2.1.2 の操作で塩化銀沈殿を溶解して液体シンチレーションカウンタ測定用試料を調製し、液体シンチレーションカウンタで放射能濃度を測定する。

7.1.1 β カウンタ測定用試料の調製

(1) 6.4(1) で定容した溶液から、5ml (V_{ClA}) をビーカに分取し、純水約 50ml を添加して希釈する。

なお、液体シンチレーションカウンタで放射能濃度を測定する場合、(1)～(4)は、

7.2.1.2(1)①～④又は7.2.1.2(2)①～④に従う。

- (2) 試料中の塩素を塩化銀沈殿として生成する。すなわち、硝酸 5ml を添加して、pH 計又は pH 試験紙で溶液が酸性になったことを確認した後、試料液に硝酸銀溶液 (10%) 10ml を加えてよく攪拌して塩化銀の沈殿が生成していることを確認する。塩素の化学回収率を高めるため、先に硝酸銀溶液を添加して沈殿を生成してから、硝酸を添加しても良い。沈殿が熟成するように、例えば、冷暗所で一晩放置することが推奨される。沈殿は光により分解することがあるので留意する。なお、 β カウンタで放射能濃度を測定する場合、バックグラウンド測定用試料として、別のピーカに NaCl 溶液 (1mol/l) を①の試料量と同量で分取し、試料と同様の操作を実施する。
- (3) あらかじめ純水で水洗して乾燥した風袋を秤量済のメンブレンフィルタ (0.45 μ m) 又はろ紙 (5C) を用いて、吸引ろ過し、純水で洗浄する。
- (4) 沈殿をフィルタごとシャーレに移し、恒温乾燥機を用い 80°C で 2 時間程度乾燥する。乾燥後、デシケータに移し放冷する。
- (5) β カウンタで放射能濃度を測定する場合 (7.3.3 参照)、放冷後、重量を秤量して塩化銀沈殿中の塩化物イオン量 (A_5 : mg) を求め、化学回収率 (Y_{Cl} : %) を算出する。
- (6) 沈殿をマイラ法(図 7.1-1 参照)にてマウントする。

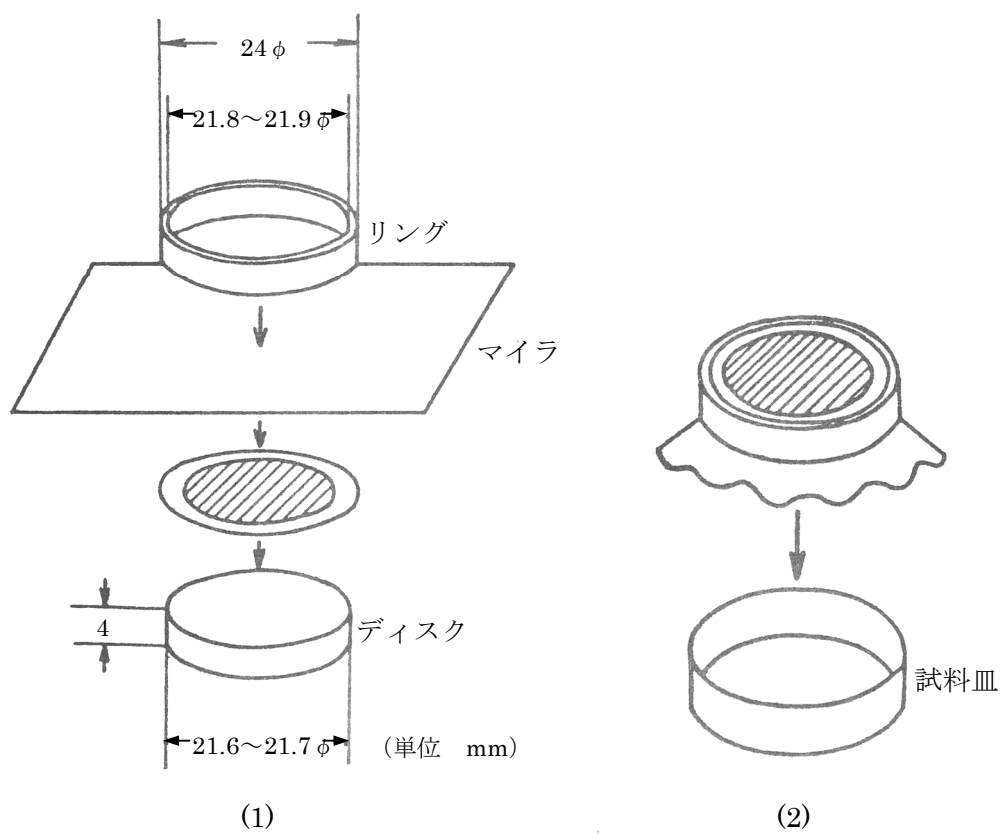


図 7.1-1 マイラ法による試料調製方法 (例示)

7.1.2 β カウンタによる妨害核種の確認方法

- (1) 7.1.1 で調製した試料を、1~2inch など（例示した図 7.1-1 は 1inch）のプランケットにマウントする。この時、試料と検出器の距離は一定となるよう調整する。
- (2) 低バックグラウンド 2π ガスフローカウンタの $\alpha + \beta$ 領域又は GM 計数管で、バックグラウンドを測定する。 (C_{ClBG})
- (3) 同一条件で(1)の試料の β 線 $(C_{Clp(0)})$ を測定する。(注7)

注7： 試料の測定時間は、ネット計数値で1万カウント程度が確保できる時間が理想的である。ただし、試料中の C1-36 放射能濃度が低い場合は、現実的な範囲で設定可能な測定時間を設定する。

- (4) (1)の試料に、厚さの異なるアルミニウム板を透過させて、 2π ガスフローカウンタの $\alpha + \beta$ 領域又は GM 計数管で試料の β 線 $(C_{Clp(l)})$ を測定する。
- (5) アルミニウム板の厚さを順次厚いものに変えて、同一試料の β 線 $(C_{Clp(n)})$ を測定し、計数の変化を確認する。

7.1.3 妨害核種除去の判定方法（フェザー法）

- (1) 各測定条件における正味計数値【 $(C_{Clp(l \sim n)}) - (C_{ClBG})$ 】と、使用したアルミニウム板の厚さ（GM 管窓厚、マイラーフィルム厚、線源と検出器間の距離を含む。）の関係をプロットし、試料から検出されている β 線の最大エネルギーを推定する。(注8)

注8： ・ 図 7.1-2 に C1-36 の標準線源を用いて GM 計数管で測定した β 線吸収線を示す。C1-36 の β 線最大エネルギー 709keV のアルミニウム中の最大飛程は $253\text{mg}/\text{cm}^2$ である。

- ・ この方法で正確に β 線最大エネルギーを求めるためには、沈殿密度、検出器窓厚、検出器と線源の距離などの効果を補正する必要がある、実試料の放射能レベルでは正確なエネルギーを求めることは困難であるが、複数の β 線放出核種が試料中に存在した場合は、片対数グラフ上の吸収曲線は直線性がなくなるため、妨害核種の有無を判定するには有効な手法である。

- ・なお、この方法は、分析試料に含まれる C1-36 が比較的高濃度で存在する場合には有効であるが、対象試料中の C1-36 濃度が検出限界値付近となった場合には、十分な判断が困難となる。妨害核種除去が十分に実施できていない場合は、確認の状況と確認ができていないことを分析結果と共に報告する。
- ・また、C1-36 標準線源が使用可能な場合は、あらかじめ C1-36 標準線源で同様なグラフを作成し、使用する測定器条件において C1-36 の β 線の減衰傾向を確認しておくが良い。

- (2) (1)で作成したグラフに直線性が認められた場合で、かつ β 線の最大エネルギー推定値が 500~800keV 程度の範囲にあることが確認できた場合は、C1-36 以外の核種が含まれていないと判断する。
- (3) 妨害核種が確認された場合は、試料液残液もしくは新たな濃縮廃液試料をセパラルフラスコに移し、6.2 以降の操作を繰り返し実施する。
- (4) 妨害核種が確認されない場合で、液体シンチレーションカウンタで放射能濃度の測定を実施する場合は、7.1.1 で調製した沈殿を用いて、7.2.1.1(1)④又は7.2.1.2(2)④以降の操作を実施して、液体シンチレーションカウンタ測定用試料を調製する。

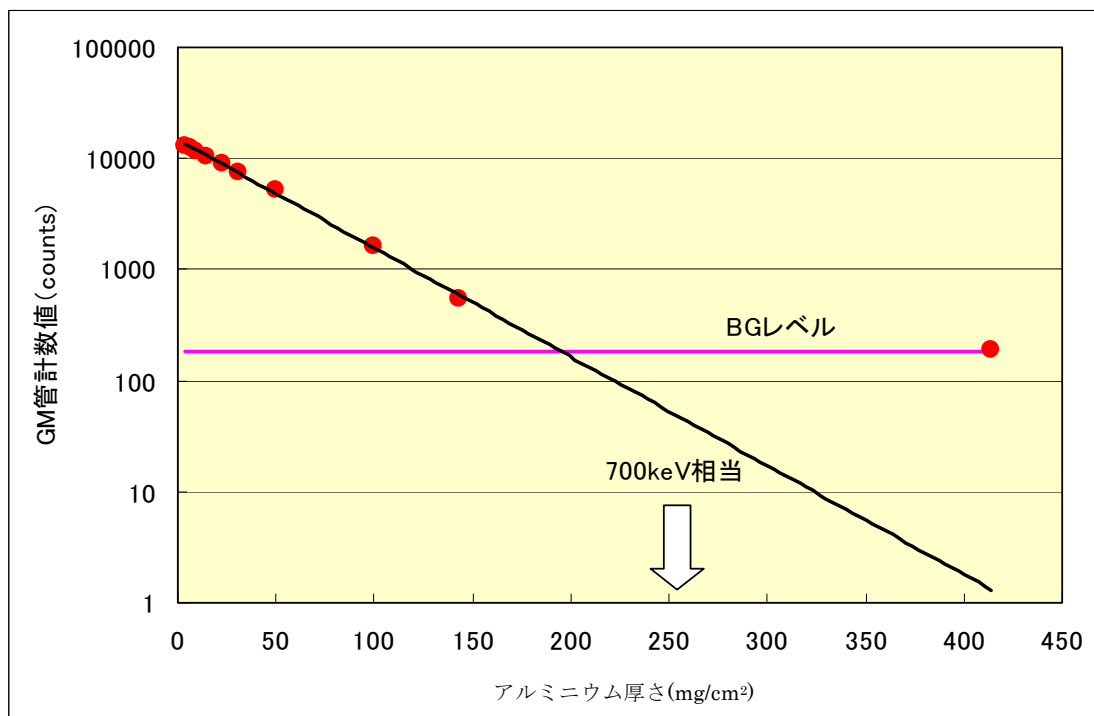


図 7.1-2 C1-36 の標準線源を用いて GM 計数管で測定した β 線吸収曲線 (例)

7.2 液体シンチレーションカウンタによる妨害核種の確認

この方法は、前述のとおり、ALOKA（現 日立アロカメディカル）社製 LSC-5000 又は 6000 シリーズで、かつ外部標準線源に Cs-137 が装備されている液体シンチレーションカウンタが使用可能な場合、もしくは、C1-36 校正線源を用いて液体シンチレーションカウンタの校正が実施可能な場合、又は同一機種の数台の液体シンチレーションカウンタで C1-36 校正線源を用いて校正を実施し、図 7.2-1 と同様の関係式が求められている場合に適用できる。

7.2.1 液体シンチレーションカウンタ測定用試料の調製

妨害核種の影響が少なく、C1-36 が検出できる濃度下限をできるだけ下げたい場合は 7.2.1.1 に従い、妨害核種の影響が懸念される場合（例えば、BWR の濃縮廃液以外で有機酸の化学形態の C-14 が比較的高い濃度で存在する場合など）には 7.2.1.2(1) 又は(2)に従い、液体シンチレーションカウンタ測定用試料を調製する。なお、(1)よりも(2)の方が煩雑な操作ではあるが、検出できる濃度下限を下げることもできる。(注 9)

注 9： 日本分析センター殿で開発された分析方法では、本マニュアルのアンモニアで再溶解する代わりに、金属亜鉛と硫酸（1+8：硫酸 1 を純水 8 で希釈）で再溶解する方法が適用されている。塩素の化学回収率を高めるために、分析者の判断で必要に応じて、このような手法を採用しても良い。

7.2.1.1 直接調製する場合

(1) 6.4(1)で定容した溶液から、8ml (V_{Cb}) などをバイアル瓶 (20ml) に分取し、シンチレータとして Hionic Flour 12ml などを添加する。バックグラウンド測定用試料は、バイアル瓶 (20ml) に分取した試料と同量 (V_{Cb}) の NaCl 溶液 (1mol/l) を添加し、Hionic Flour も同様に添加して混合して作製する。

上記の試料の分取量 8ml (V_{Cb}) とシンチレータの添加量 12ml は目安であり、以下のようにして分取量と添加量を求める。

・C1-36 の標準線源もしくは C-14 の標準線源と測定用試料の体積が同一となるように、総量を調製する。例えば、C-14 の標準線源を使用する場合で、これが 12ml

の場合には、総量で 12ml となるように調製する。

- ・作業環境温度、試料中塩化物イオン濃度、Hionic Flour の製造ロットによって、バイアル瓶内の測定用試料が分離しない溶液試料とシンチレータの混合割合が変動する。試料の分取量は、C1-36 の放射能濃度が測定できる範囲に影響する。このため、試料の分取量とシンチレータの添加量は、このような状況に合わせて調製する。
- ・試料中の塩濃度などを考慮し、混合条件が確認できれば、Hionic Flour 以外のシンチレータを用いることも可能である。

(2) 作製した測定用試料を一晩程度、冷暗所にて放置する。放置後分離層が生じた場合は、試料の分取量を減らして、Hionic Flour 添加量を増やすことが必要であり、上記(1)に従い、再度調製を実施する。

7.2.1.2 塩化銀沈殿生成後に調製する場合

(1) アンモニア水溶解のみとする方法

- ①6.4(1)で定容した溶液から、塩化物イオン量が 40mg-Cl 以下となるように 5ml など をビーカに分取 (V_{Clc}) し、純水約 50ml を添加して希釈する。
- ②試料中の塩素を塩化銀沈殿として生成する。すなわち、硝酸 5ml を添加して、pH 計 又は pH 試験紙で溶液が酸性になったことを確認した後、試料液に硝酸銀溶液(10%) 5ml を加えてよく攪拌して塩化銀の沈殿が生成していることを確認する。塩素の化学回収率を高めるため、先に硝酸銀溶液を添加して沈殿を生成してから、硝酸を添加しても良い。
なお、沈殿が熟成するように、例えば、冷暗所で一晩放置することが推奨される。沈殿は光により分解することがあるので留意する。
- ③あらかじめ純水で水洗して乾燥した風袋を秤量済のメンブレンフィルタ ($0.45 \mu\text{m}$) を用いて、吸引ろ過し、純水で洗浄する。
- ④沈殿をフィルタごとシャーレに移し、恒温乾燥機を用い 80°C で 2 時間程度乾燥する。乾燥後、デシケータで放冷する。
- ⑤薬包紙の上で、フィルタが混入しないように注意しながら、沈殿をフィルタからミクロスパチュラなどを使用して薬包紙に掻き落して回収する。回収した沈殿重量を秤量し、塩化銀沈殿中の塩化物イオン量 ($A_6 : \text{mg}$) を求め、化学回収率 ($Y_{Cl} : \%$)

を算出する。

- ⑥沈殿をバイアル瓶（20ml）に入れてアンモニア水 2ml を添加し、沈殿を溶解する。沈殿が完全に溶けたら（注 10）、純水 4ml、Ultima Gold AB 14ml を添加して混合する。C1-36 もしくは C-14 の標準線源と測定用試料の体積が同一となるように調製する。C-14 の標準線源が 12ml の場合、総量で 12ml に調製し測定する。なお、試料中塩濃度などを考慮し、混合条件が確認できれば、Ultima Gold AB 以外のシンチレータを用いることも可能である。（測定用試料の調製法は、7.2.1.1(1) 参照）

注 10： 完全に溶かすために、良く攪拌する、超音波で加振する、時間を取るなどが推奨される。

なお、超音波洗浄時には液を飛散させないように時計皿などでふたをすると良い。

- ⑦作製した測定用試料を一晩程度、冷暗所にて放置する。

上記の測定用試料を用いて、7.2.2 及び 7.2.3 で示す方法で妨害核種の有無を確認する。

なお、7.1.2 及び 7.1.3 の β カウンタにて妨害核種を確認し、液体シンチレーションカウンタで C1-36 の放射能濃度を測定する場合には、沈殿を溶解する上記⑤～⑦の操作を 7.1.1 の(1)～(4)の次に実施する。（注 11）

注 11： 塩化物イオン量が 40mg-Cl を超える場合は、⑤以降の操作で塩化銀沈殿を溶解できないので留意する。

(2) アンモニア水溶解と硫化銀として銀を除く方法

- ①6.4(1)で定容した溶液から、5ml (V_{Cl}) をビーカーに分取し、純水約 50ml を添加して希釈する。

②試料中の塩素を塩化銀沈殿として生成する。すなわち、硝酸 5ml を添加して、pH 計又は pH 試験紙で溶液が酸性になったことを確認した後、試料液に硝酸銀溶液(10%) 10ml を加えてよく攪拌して塩化銀の沈殿が生成していることを確認する。塩素の化

学回収率を高めるため、先に硝酸銀溶液を添加して沈殿を生成してから、硝酸を添加しても良い。沈殿が熟成するように、例えば、冷暗所で一晚放置することが推奨される。沈殿は光により分解することがあるので留意する。

③あらかじめ純水で水洗して乾燥した風袋を秤量済のメンブレンフィルタ ($0.45\mu\text{m}$) 又はろ紙 (5C) を用いて、吸引ろ過し、純水で洗浄する。

④沈殿を乾燥機で乾燥する。

⑤沈殿を 200ml ビーカーに移し、少量のアンモニア水を加えて沈殿を溶解する。

(注 12)

注 12: 溶解に使用するアンモニアが希薄な場合には、沈殿が完全に溶解しない場合がある。また、超音波洗浄機で加振することで溶解を促進できる。超音波洗浄時には液を飛散させないように時計皿などでふたをすると良い。溶解に使用するアンモニア水の液量は数 ml～数 10ml 程度を目安に適宜設定する。

⑥溶解液に硫化アンモニウム溶液を少量ずつ加え、硫化銀沈殿を生成させる。

⑦⑥の溶液を電熱器上で加熱し、硫化銀沈殿を熟成させる。(注 13)

注 13: 上澄みが透明にならない場合は少量のアンモニア水を添加すると硫化銀の生成を促進させることができる。

⑧硫化銀沈殿が熟成し、上澄みが透き通った時点で、更に硫化アンモニウム溶液を一滴加え、新たな沈殿が生成しないことを確認する。(注 14)

注 14: この操作で十分に硫化銀を除去できない場合は、後の⑩の操作で白色沈殿が生成する場合がある。⑩での濃縮操作時に白色沈殿が生成した場合は、濃縮を中断し、⑤からの操作をやり直す必要がある。

⑨硫化アンモニウム溶液添加後、電熱器上で沸騰するまで加熱し、室温まで放冷する。

⑩⑨の溶液を、 $0.45\mu\text{m}$ メンブレンフィルタで吸引ろ過し、ろ液を回収する。

⑪⑩のろ液をビーカーに移し、電熱器上で穏やかに加熱しながら蒸発乾固し、室温まで

冷却する。(注 15)

注 15： 蒸発乾固物は強熱すると熱分解し塩素を揮発ロスする場合がありますので、加熱時は乾固物を熱分解させないように注意する。必要に応じて赤外線ランプを用いた加熱も有効である。

⑫⑪のビーカに純水 5ml (V_{m1}) を正確に加えて、超音波振動を加えながら乾固物を溶解する。(注 16)

注 16： 純水による溶解で不溶解残渣が発生した場合は、0.45 μ m マイレックスフィルターなどを用いて沈殿を取り除く。

⑬⑫で回収した溶解液の一部 (V_{m11}) をメスフラスコに分取し、純水で定容 (V_{m12}) し、必要に応じて希釈し、イオンクロマトグラフィーにより塩化物イオン濃度 (C_{Y2} : mg/ml) を測定する (6.4(2) 参照)。⑫の溶解液中の塩化物イオン量 (A_7 : mg) を求め、化学回収率 (Y_{Cl} : %) を算出する。⑫で回収した溶解液の分取量 (V_{m11}) は、0.5ml 未満とする。

⑭⑫の溶解液 4.5ml (V_{m2}) を、バイアル瓶 (20ml) に正確に量り取る。バイアル瓶に、Ultima Gold AB 15.5ml を添加する。バックグラウンド測定用試料として、バイアル瓶 (20ml) に NaCl 溶液 (1mol/l) を 4.5ml 分取し、Ultima Gold AB 15.5ml を添加して混合しておく。C1-36 もしくは C-14 の標準線源と測定用試料の体積が同一となるように調製する。C-14 の標準線源が 12ml の場合、総量で 12ml に調製し測定する。また、混合条件が確認できれば、Ultima Gold AB 以外のシンチレータを用いることも可能である。(測定用試料の調製法は、7.2.1.1(1) 参照)

⑮作製した測定用試料を一晩程度、冷暗所にて放置する。

上記の測定用試料を用いて、7.2.2 及び 7.2.3 で示す方法で妨害核種の有無を確認する。

なお、7.1.2 及び 7.1.3 の β カウンタにて妨害核種を確認し、液体シンチレーションカウンタで C1-36 の放射能濃度を測定する場合には、沈殿を溶解する上記⑤以降の操作を 7.1.1 の (1) ~ (4) の次に実施する。

7.2.2 液体シンチレーションカウンタによる妨害核種確認のための測定

液体シンチレーションカウンタにおける妨害核種の有無を確認する手法は、液体シンチレーションカウンタの二重標識法を応用して実施する。

測定原理は、核種①を C-14、核種②を Cl-36 として設定し、それぞれの領域の計数値を求め、C-14/Cl-36 の割合を求めることで、妨害核種の有無を確認する。

- (1) 液体シンチレーションカウンタの測定条件でダブルモードを選択する。
- (2) 核種①に C-14 (10~156keV)、核種②に Cl-36 (10~709keV) を設定する。
- (3) 7.2.1 で調整した測定用試料を二重標識測定モードで測定し、ESCR (外部標準チャンネル比) を求める。
- (4) C-14 領域の正味計数値 (A)、Cl-36 領域の正味計数値 (B) から、A/B 比を求める。

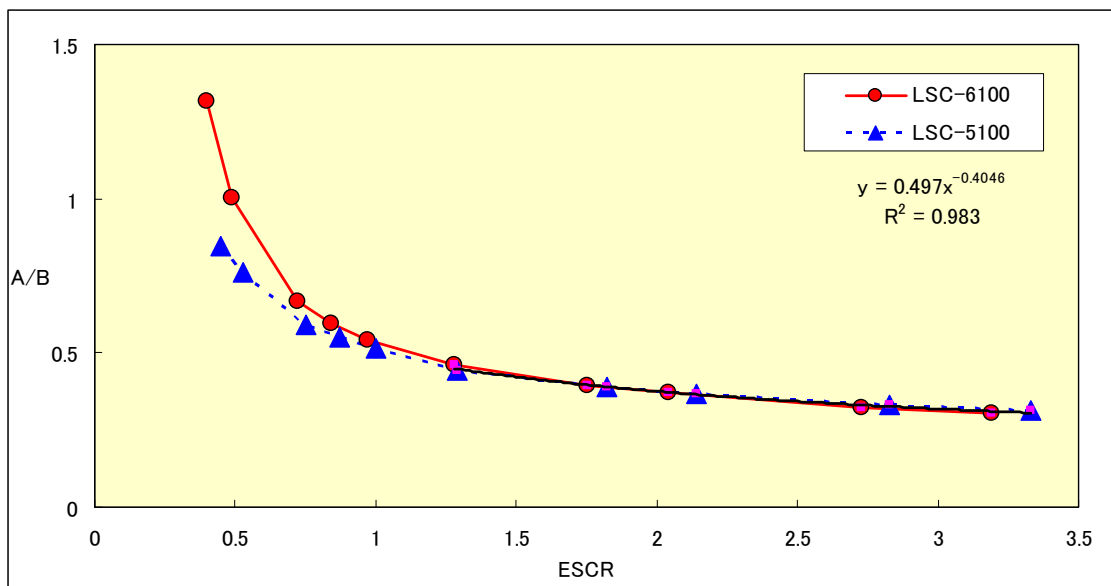


図 7.2-1 ALOKA (現 日立アロカメディカル) 社製 LSC による Cl-36 の A/B 比 (注 17)

注 17: 図 7.2-1 に示したデータは ALOKA (現 日立アロカメディカル) 社製液体シンチレーションカウンタ LSC-6100 と LSC-5100 (何れも Cs-137 を外部標準線源のもの) を用いて ESCR と A/B 比の関係を求めたものであり、回帰式は ESCR 値 1.28~3.3 の範囲に得られた A/B 比を対数近似した近似式である。

7.2.3 液体シンチレーションカウンタによる妨害核種除去の判定方法

7.2.2(3) で得られた ESCR 値と 7.2.2(4) で求めた A/B 比を図 7.2-1 のグラフ (近似

式)と照合し、測定により求めた A/B 比が測定誤差の 3 倍 (3σ) 以内で近似式より求めた A/B 比と一致することを確認する。なお、ここで実施する判定は A, B いずれも有意な計数値が得られていることを前提条件とする。C1-36 領域の正味計数値 (B) が検出限界計数率未満の場合は、妨害核種除去の判定は実施しない。

(1) 7.2.2(3) で得られた ESCR 値を次式に代入して、測定用試料のクエンチングレベルに応じた C1-36 の β 線の A/B 比 ($C1-36_{A/B}$) を求める。(注 18)

$$C1-36_{A/B} = 0.497x^{-0.4046}$$

ここに、 x : 7.2.2(3) で得られた ESCR 値

注 18 : ・妨害核種が確認された場合 (測定値と計算値が一致しない場合) は、7.2.1.2

に示す方法で液体シンチレーションカウンタ測定用試料を再調製する。

7.2.1.2 で測定用試料を調製して、妨害核種が確認された場合は、試料液残液もしくは新たな濃縮廃液試料をセパラブルフラスコに移し、6.2 以降の操作を繰り返し実施する。また、ここで使用している理論式は、ESCR 値 1.28 以上の測定用試料に対して有効なものであり、液体シンチレーションカウンタの機差を十分にカバーできない可能性がある。そのため、C1-36 の校正線源が使用可能な場合は、C1-36 の校正線源を用いて図 7.2-1 と同様なグラフを作成し、その結果を用いて妨害核種除去の判定を実施する。

- ・ C1-36 の校正線源が使用可能な場合は、液体シンチレーションカウンタの外部標準線源が Cs-137 以外の場合においても、この手法が適用可能である。
- ・ C1-36 の校正線源が使用できず、機差の影響により適切に妨害核種との分離が実施されたことが判断できない場合 (繰り返しの分離精製操作により目標化学回収率を下回る可能性がある) と判断した場合には、分析結果を報告する際にその旨の注釈を付して報告する。

(2) 妨害核種の存在確認を実施した試料の A/B 比とその許容範囲 $S_{A/B}$ を次式により求める。

$$S_{A/B} = A/B \pm \left[\left(A/B \right) \sqrt{\left(\frac{\sigma A}{A} \right)^2 + \left(\frac{\sigma B}{B} \right)^2} \right] \times 3$$

ここに、 A : 7.2.2(4) で求めた C-14 領域の正味計数値 (counts)

B : 7.2.2(4) で求めた C1-36 領域の正味計数値 (counts)

σA : 7.2.2(4) で求めた C-14 領域の正味計数値 (A) の計数誤差 (counts)

σB : 7.2.2(4) で求めた C1-36 領域の正味計数値 (B) の計数誤差 (counts)

なお、正味計数値は、総計数値 (グロス) からバックグラウンドを差し引いた値である。

(3) 7.2.3(1) で求めた ($C1-36_{A/B}$) の値が、7.2.3(2) で求めた試料の A/B 比とその許容範囲内にあることで、測定用試料に妨害核種が含まれていないことを確認する。

7.3 C1-36 の測定

操作 7.1 又は 7.2 で C1-36 測定用試料に、妨害核種が含まれていないことを確認した後、液体シンチレーションカウンタなどを用いて C1-36 の β 線を測定し、試料の放射能濃度を求める。

なお、C1-36 の校正線源による測定器校正が実施可能な場合は、 β カウンタ又は β 線スペクトロメータを用いて C1-36 の放射能濃度を求めることが可能である。C1-36 の校正線源を用いた場合は、より厳密な妨害核種との分離状況の確認と、正確な C1-36 放射能濃度を求めることが可能になる。

C1-36 放射能の測定時間は、試料中の C1-36 放射能濃度や目標とする検出限界値に応じて適切に設定する必要があるが 10 分の繰り返し 5 回程度の測定時間を設定すると良い。

7.3.1 外部標準チャンネル比法 (ESCR) による C1-36 放射能濃度の測定

操作 7.2.1 に従って調製した C1-36 測定用試料の、液体シンチレーションカウンタ測定結果から、C1-36 もしくは C-14 の標準線源を用いた効率曲線を使用して放射能濃度を求める。(注 19)

注 19: ・C-14 は C1-36 に比べて β 線のエネルギーが低いため、この方法で求めた C1-36 放射能は、実際よりも 20%程度高めに評価されている (注 25 参照)。したがって、C-14 の効率曲線を用いて C1-36 濃度を求めた結果を報告する場合は、その旨を結果と共に報告する必要がある。

・この測定で C1-36 が検出されなかった場合は、ここで求めた検出限界値を採

用する。C1-36 の放射能が有意に検出された場合は、7.3.2 に示す効率トレーサ法を適用することで、より正確な C1-36 濃度を求めることができる。

- ・ ESCR 法で試料中の C1-36 放射能を測定する際には、液体シンチレーションカウンタの ULD（ウィンドウ幅）を 709keV、もしくは最大値に設定しておく必要がある。通常の C-14 測定モードでは、ULD が 156keV に設定されている場合が多く、この状態で C1-36 の放射能を測定した場合は、放射能量を 1/3 程度に過小評価することとなるため、注意が必要である。
- ・ なお、C1-36 の校正線源が使用可能な場合は、C1-36 の校正線源を用いた校正曲線を作成して C1-36 濃度を求めることが可能となる。その場合は、上記保守性を考慮する必要がなく、正確な C1-36 濃度及び検出限界値を求めることが可能となる。

7.3.2 効率トレーサ法（ETM）による C1-36 放射能濃度の測定

効率トレーサ法が使用可能な場合は、操作 7.2.1 に従って調製した C1-36 測定用試料を効率トレーサモードで測定することで、より真値に近い C1-36 放射能濃度を求めることができる。（注 20）

注 20： 効率トレーサ法は、原理的に±10%程度の分析誤差を持つと考えられる。効率トレーサ法で C1-36 放射能を定量する場合には、正味計数値が計数誤差の 10 倍程度以上の計数値が得られる測定時間を設定すると良い。また、測定用試料から有意な計数値が得られない場合には、正しい測定結果が得られないため、保守性を見込んで ESCR 法を採用すると良い。

7.3.3 β カウンタによる C1-36 放射能濃度の測定

C1-36 の校正線源が使用可能な場合、C1-36 により正しく校正された β カウンタを用いることにより、7.1.1 で妨害核種との分離が確認された試料を用いて、C1-36 放射能濃度を求めることができる。固体状試料の β 線測定により、試料中の C1-36 濃度を求める場合、測定用試料における β 線の自己吸収を補正するための係数をあらかじめ定めておく必要がある。この自己吸収補正には C1-36 の校正線源が必要であり、測定試料質量に合わせた検出器効率をあらかじめ求めておく必要がある。

7.3.4 β 線スペクトロメータによる C1-36 放射能濃度測定

プラスチックシンチレータを備えた β 線スペクトロメータを用いて C1-36 の β 線を測定することも可能である。プラスチックシンチレータを備えた β 線スペクトロメータは、固体状試料の測定を前提としている。そのため、測定器の校正は β カウンタと同様に実施する必要がある。

プラスチックシンチレータを備えた β 線スペクトロメータでは、 β 線のエネルギースペクトル情報が得られる。そのため、7.2.2の考え方と同様に、 β 線スペクトルのチャンネル（ β 線エネルギー）領域を区分した A/B 比を求めることにより、妨害核種が除去されていることを確認することが可能である。

プラスチックシンチレータを備えた β 線スペクトロメータは、液体シンチレーションカウンタに比べて、本分析法における測定用試料の範囲ではチャンネルと β 線エネルギーの関係が極端に変化しない。そのため、C1-36の校正線源を測定することにより得られた β 線スペクトルの A/B 比と、分析対象試料の測定スペクトルから得られた A/B 比を比較することで、妨害核種の除去状況を判断することが可能である。

7.4 C1-36 標準線源を用いた測定器の校正

C1-36の標準 RI 溶液が使用可能な場合は、同標準物質を用いて液体シンチレーションカウンタ、 β カウンタの校正を実施することが望ましい。

7.4.1 液体シンチレーションカウンタ校正線源の調製

液体シンチレーションカウンタの校正線源は、クエンチングレベルが異なり C1-36含有量が同一の校正線源を作製する。以下にその調製手順を示す。（注 21）

注 21： 校正線源は 10 本程度で測定範囲となるクエンチングレベルの範囲をカバーすることが望ましい。状況に応じて校正線源の作製本数は増減させてよい。

(1) 液体シンチレーションカウンタ測定用バイアル瓶にシンチレータを分取する。（注 22）

注 22： 液体シンチレーションカウンタ校正線源調製時のシンチレータ、クエンチャー、C1-36 標準溶液の添加量は表 7.4-1 を参考にして設定する。なお、各成分の添加量は測定器の状況や測定試料のクエンチングレベルに応じて、十分な C1-36 の計数率が得られ、クエンチングレベルに近い範囲に集中しない様に配慮して、適切に調整すること。

表 7.4-1 液体シンチレーションカウンタ校正線源調製 (例)

単位：ml

試料系列	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
シンチレータ *1	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
クエンチャー *2	0	0.01	0.04	0.06	0.10	0.14	0.16	0.20	0.30	0.35
C1-36 *3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
超純水	0.9	0.89	0.86	0.84	0.8	0.76	0.74	0.70	0.60	0.55

*1：シンチレータ (ウルチマゴールド LLT)

*2：クエンチャー (ニトロメタン)

*3：C1-36 (2kBq/ml)

- (2) (1)で分取したシンチレータにそれぞれの体積のクエンチャーとなる成分適当量をそれぞれ添加する。
- (3) シンチレータとクエンチャーを添加した各バイアルに、C1-36 標準溶液を添加する。

7.4.2 液体シンチレーションカウンタ校正曲線の作成

7.4.1 で調製した液体シンチレーションカウンタ効率校正用標準線源を順に測定し、液体シンチレーションカウンタの効率校正曲線を作成する。

効率校正曲線の作成は使用機器の校正手順にしたがって実施する。

図 7.4-1 に C1-36 校正線源を用いた液体シンチレーションカウンタ校正曲線(例)を示す。液体シンチレーションカウンタの効率校正曲線は、クエンチングレベルの指標となる ESCR の値と、計数効率の関係を図示したものである。

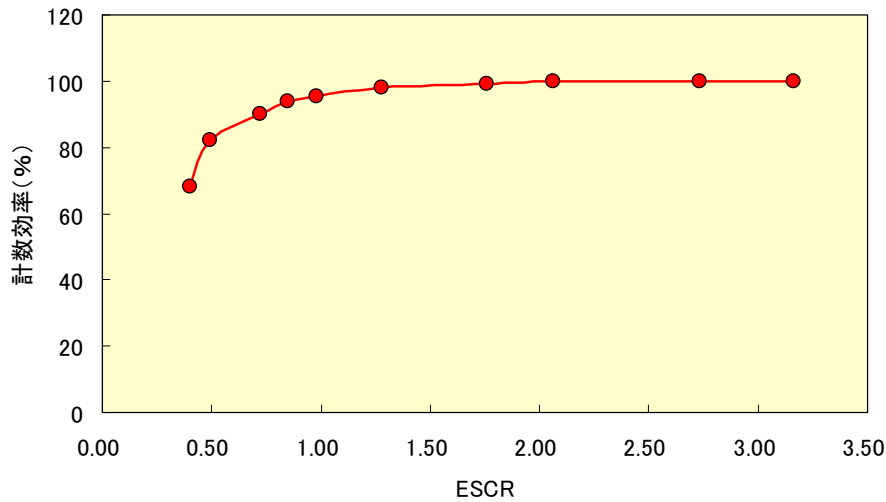


図 7.4-1 C1-36 校正線源を用いた液体シンチレーションカウンタ校正曲線(例)

7.4.3 βカウンタ校正用線源の調製

βカウンタの校正線源は、沈殿重量が異なり C1-36 含有量が同一の校正線源を作製する。以下にその調製手順を示す。(注 23)

注 23 : 校正線源は 5~6 点程度で、実試料より回収する塩化銀沈殿の質量範囲をカバーする範囲で設定する。状況に応じて校正線源の作製数は増減させてよい。

- (1) 校正線源作製数のガラスビーカに 1.4mol/l 硝酸を 50ml ずつ分取する。
- (2) (1)で硝酸を分取したビーカに塩素担体溶液をそれぞれ添加する。(注 24)

注 24 : 塩素担体添加量は、表 7.4-2 に βカウンタ校正線源調製(例)を参考に調製する。

表 7.4-2 βカウンタ校正線源調製(例)

単位 : ml

試料系列	①	②	③	④	⑤	⑥
塩素担体添加量*1	0.5	1	1.5	2	2.5	3
C1-36 *2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

*1 : 塩素担体溶液 (10mg/ml)

*2 : C1-36 (2kBq/ml)

- (3) (2)で硝酸と塩素担体溶液を分取したビーカに、C1-36 標準溶液を添加する。
- (4) (3)のビーカの硝酸銀溶液（10.0%溶液）10ml を加え、沈殿を熟成させる。
- (5) 7.1.1 の手順に従い、(4)で熟成させた沈殿から測定用試料を調製する。

7.4.4 β カウンタ校正曲線の作成

7.4.3 で調製した β カウンタ効率校正用標準線源を順に測定し、 β カウンタにおける C1-36 の効率校正曲線を作成する。

図 7.4-2 に C1-36 校正線源を用いた β カウンタ校正(例)を示す。 β カウンタの効率校正は、校正線源に内包した塩化銀沈殿質量と、計数効率の関係を図示したものである。

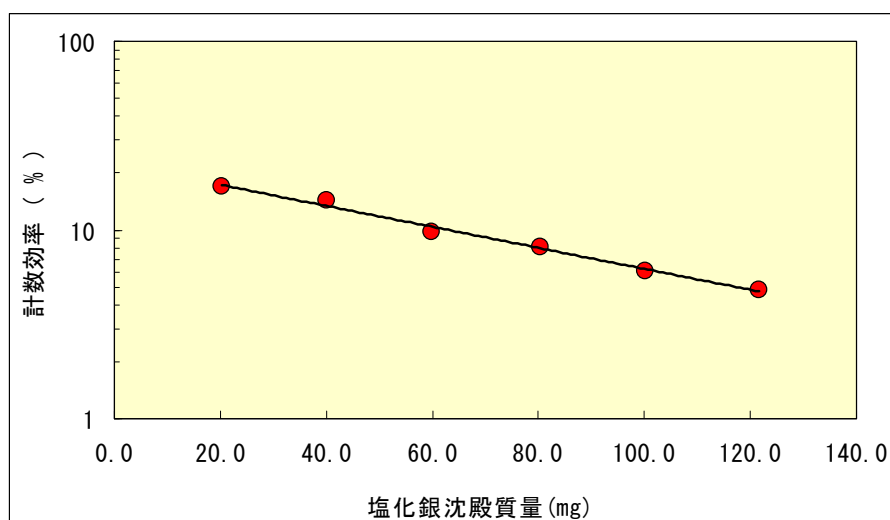


図 7.4-2 C1-36 校正線源を用いた β カウンタ校正(例)

8. 放射能濃度の計算

8.1 化学回収率及び測定用試料の分取率

化学回収率及び測定用試料の分取率の計算方法については、測定用試料 7.2.1.1、7.2.1.2(1)、又は7.2.1.2(2)に従い調製して液体シンチレーションカウンタで測定する場合、もしくは7.3.3β カウンタで測定する場合で異なる。

以下にそれぞれの計算方法を示す。

《7.2.1.1で液体シンチレーションカウンタ測定用試料を調製した場合》

$$Y_{Cl} = \frac{A_4}{A_3} \times 100$$

Y_{Cl} : 化学回収率 (%)

A_3 : 分析試料中の全塩化物イオン量 (mg) ($A_3 = A_1 + A_2$)

A_4 : 塩素吸収液定容試料中の塩化物イオン量 (mg)、次式により算出する。

$$C_Y = C_{Y2} \times \frac{V_{ml2}}{V_{ml1}}$$

$$A_4 = C_Y \times V_m$$

C_Y : 塩素吸収液定容試料液中塩化物イオン濃度 (mg/ml)

C_{Y2} : 塩化物イオン濃度測定用試料液中の塩化物イオン濃度 (mg/ml)

V_m : 塩素吸収液定容量 (=20ml)

V_{ml1} : 塩化物イオン濃度測定用試料の分取量 (例えば、1ml 程度)

V_{ml2} : 塩化物イオン濃度測定用試料の定容量 (例えば、100ml 程度)

$$D = \frac{V_{Clb}}{V_m} \times 100$$

D : 測定用試料の分取率 (%)

V_{Clb} : 液体シンチレーション測定用試料の分取量 (ml) (=8ml など)

《7.2.1.2(1)で液体シンチレーションカウンタ測定用試料を調整した場合》

$$Y_{Cl} = \frac{A_6}{A_3} \times \frac{100}{D} \times 100$$

Y_{Cl} : 化学回収率 (%) 塩化銀沈殿中の塩化物イオン量 (A_6) は分取後に

測定しているのので、分取率 (D) で補正する。

A_3 : 分析試料中の全塩化物イオン量 (mg) ($A_3 = A_1 + A_2$)

A_6 : 塩化銀沈殿中の塩化物イオン量 (mg)

$$D = \frac{V_{Clc}}{V_m} \times 100$$

D : 測定用試料の分取率 (%)

V_m : 塩素吸収液定容量 (=20ml)

V_{Clc} : 塩化銀沈殿生成用定容液分取量 (ml) (=5ml など)

《7.2.1.2(2)で液体シンチレーションカウンタ測定用試料を調製した場合》

$$Y_{Cl} = \frac{A_7}{A_3} \times \frac{100}{D} \times 100$$

Y_{Cl} : 化学回収率 (%) 塩化銀沈殿中の塩化物イオン量 (A_7) は分取後に測定しているのので、分取率 (D) で補正する。

A_3 : 分析試料中の全塩化物イオン量 (mg) ($A_3 = A_1 + A_2$)

A_7 : 塩化銀沈殿溶解液中の塩化物イオン量 (mg)、次式により算出する。

$$C_Y = C_{Y2} \times \frac{V_{ml2}}{V_{ml1}}$$

$$A_7 = C_Y \times V_{m2}$$

C_Y : 塩化銀沈殿溶解液中塩化物イオン濃度 (mg/ml)

C_{Y2} : 塩化物イオン濃度測定用試料液中の塩化物イオン濃度 (mg/ml)

V_{ml1} : 塩化銀沈殿溶解液全量 (=5ml)

V_{ml1} : 塩化銀沈殿溶解液からの塩化物イオン濃度測定用試料の分取量 (≤ 0.5 ml)

V_{ml2} : 塩化物イオン濃度測定用試料の定容量

V_{m2} : 測定用試料調製のための塩化銀沈殿溶解液分取量 (=4.5ml)

$$D = \frac{V_{Clc}}{V_m} \times \frac{V_{m2}}{V_{ml}} \times 100$$

D : 測定用試料の分取率 (%)

V_m : 塩素吸収液定容量 (=20ml)

V_{Cl_d} : 塩化銀沈殿生成用定容液分取量 (ml) (=5ml)

《7.3.3 β カウンタで測定した場合》

$$Y_{Cl} = \frac{A_5}{A_3} \times \frac{100}{D} \times 100$$

Y_{Cl} : 化学回収率 (%) 塩化銀沈殿中の塩化物イオン量 (A_5) は分取後に測定しているため、分取率 (D) で補正する。

A_3 : 分析試料中の全塩化物イオン量 (mg) ($A_3 = A_1 + A_2$)

A_5 : 塩化銀沈殿中の塩化物イオン量 (mg)

$$D = \frac{V_{Cl_d}}{V_m} \times 100$$

D : 測定用試料の分取率 (%)

V_m : 塩素吸収液定容量 (=20ml)

V_{Cl_d} : 塩化銀沈殿生成用定容液分取量 (ml) (=5ml)

8.2 C1-36 の計数効率

C1-36 の放射能は液体シンチレーションカウンタで測定する。液体シンチレーションカウンタで効率トレーサ法が適用可能な場合は、計数効率は 100%である。

試料中に有意な C1-36 濃度が存在しない場合、又は液体シンチレーションカウンタで効率トレーサ法が適用できない場合は、C-14 のクエンチング標準試料を用いて取得した ESCR/効率曲線を使用する。(注 25)

また、C1-36 の標準線源が利用可能な場合は、C1-36 を用いた ESCR/効率曲線の取得、又は β カウンタや β 線スペクトロメータを沈殿重量/効率曲線 (自己吸収補正曲線) により、校正して C1-36 の放射能濃度を求めても良い。

注 25 : C1-36 が放出する β 線は、C-14 が放出する β 線の約 4.5 倍のエネルギーを持ち、ESCR で測定可能な全ての測定領域において、C-14 より高い効率で測定することが可能であるため、この方法が適用可能である。ただし、この条件で求められる C1-36 の放射能は、実際より 20%程度高めの結果が得られる。

8.3 C1-36 放射能濃度

C1-36 放射能濃度を次式により算出する。下記に記載する放射能濃度などの算出式は、試料測定時における放射能濃度を算出するものである。

$$C = \left(\frac{N_s}{T_s} - \frac{N_b}{T_b} \right) \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{Y_{Cl}} \times \frac{100}{D} \times \frac{1}{V_s} \times \frac{1}{\rho} \times \frac{1}{60} \times \frac{100}{I}$$
$$\Delta C = \left(\sqrt{\frac{N_s}{T_s^2} + \frac{N_b}{T_b^2}} \right) \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{Y_{Cl}} \times \frac{100}{D} \times \frac{1}{V_s} \times \frac{1}{\rho} \times \frac{1}{60} \times \frac{100}{I}$$

C : C1-36 濃度 (Bq/g)

ΔC : C1-36 濃度の標準誤差 (Bq/g)

N_s : 試料の計数値 (counts)

N_b : バックグラウンド計数値 (counts)

T_s : 試料の測定時間 (min)

T_b : バックグラウンド試料の測定時間 (min)

E : C1-36 の計数効率 (%) (8.2 参照)

V_s : 濃縮廃液(対象試料)の供試量 (ml)

ρ : 濃縮廃液(対象試料)の密度 (g/ml)

D : 測定用試料の分取率 (%) (測定用試料を 7.2.1.1、7.2.1.2(1) 又は 7.2.1.2(2) に従い調製して液体シンチレーションで測定する場合、もしくは 7.3.3β カウンタで測定する場合により、8.1 で示す通りに算出する。)

Y_{Cl} : 化学回収率 (%) (8.1 で示す通りに算出する。)

I : C1-36 β 線放出率 (=98.1%) (注 26)

注 26 : 各測定機器において、C1-36 標準線源以外の線源を使用して計数効率を求めた場合には、C1-36 の β 線放出率 (98.1%) を考慮して補正する必要がある。

C1-36 の標準線源を用いて校正された測定器を用いた場合は $I=100\%$ とする。

8.4 検出限界値

C1-36 の検出限界値 DL (Bq/g) を次式により計算する。

検出する限界の計数値 d_n (cpm) を、正味計数率に対する計数誤差 σ の K 倍として、

次式により算出する。

$$d_n = \frac{K}{2} \times \left\{ \frac{K}{T_s} + \sqrt{\left(\frac{K}{T_s}\right)^2 + \frac{4N_b}{T_b} \times \left(\frac{1}{T_s} + \frac{1}{T_b}\right)} \right\}$$

K : 3 とする

d_n を用いて、検出限界値 DL を算出する。

$$DL = d_n \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{Y} \times \frac{100}{D} \times \frac{1}{V_s} \times \frac{1}{\rho} \times \frac{1}{60} \times \frac{100}{I}$$

DL : C1-36 の検出限界値 (Bq/g)

9. 分析フロー

図 9-1 に C1-36 の分析フローを示す。

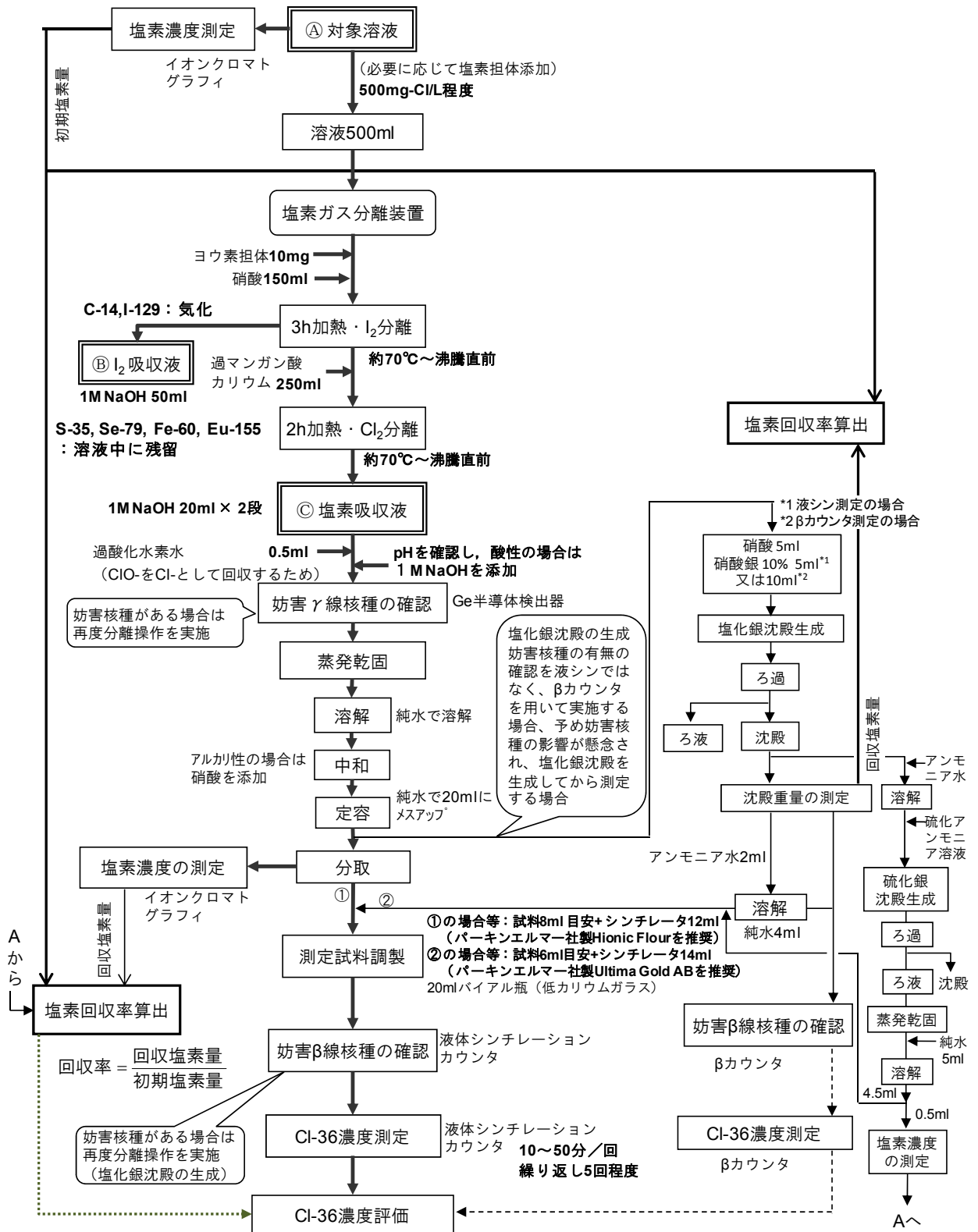


図 9-1 濃縮廃液 Cl-36 分析フロー

10. 記録の保存

分析により得られた C1-36 放射能濃度の妥当性を説明するために必要と考えられる記録項目とその内容の例を以下に示す。

以下の記録は分析結果とともに保存する。

10.1 分析対象試料に関する記録

分析対象とした試料がどのような性状であるかを明確にするため、対象試料に関する情報を記録する。

10.1.1 試料採取に関する記録

①試料名称 : 分析対象試料が採取された目的や場所などが識別できる情報を含めた記録とする。

②試料採取日時 : 放射能減衰補正の起点日とすることを考慮した記録とする。

10.1.2 試料の性状に関する記録

必要に応じて試料の特徴を示す外観を記録する。

10.2 化学回収率補正に関する記録

C1-36 の分離・精製操作では、試料中に含まれる C1-36 を様々な形態を経て精製し、その化学回収率を求める必要がある。その過程において、C1-36 の化学回収率を適切に補正していることを示すために必要となる記録を取得する。

10.2.1 分析試料中の塩素量の算出に関する記録

C1-36 化学回収率補正の基点となる分離精製前の試料中塩素量を決定するまでの過程の処理操作の記録を保存する。各処理操作において実施した試料、及び標準溶液の希釈操作については、使用した計量器や段階的に実施した希釈操作に関する情報を記録する。

①塩素量測定法 : 試料中の塩化物イオン量（濃度）の測定には、イオンクロマトグラフィ法、吸光光度法など複数の測定方法が選択できることから、何れの方法を採用したかを記録する。

②装置校正情報 : 塩化物イオン量（濃度）を求めるために用いた装置の校正（検量

線法、標準添加法)に関する情報を記録する。なお、検量線を作成する際に使用した標準物質の仕様、検量線標準試料系列の点数、及び標準試料系列を調製した際の希釈操作に用いた容量容器、分取量も記録する。

③分析供試量 : C1-36 分析に使用した分析供試量の計量方法と試料量を記録する。

④塩素量算出記録 : ①及び③より求めた C1-36 放射化学分析試料中の塩素量 (mg) 算出に係わる計算過程を記録する。

⑤塩素担体添加量 : ④により求めた塩素量が 40mg に満たずに、更に塩素担体を添加した場合は、その担体添加量を記録する。

10.2.2 C1-36 分離精製処理方法の記録

C1-36 の分離精製を実施した際の処理操作の選択や、処理操作の繰り返し実施回数及び繰り返し操作時の省略の有無などを記録する。この記録には、分析フロー (図 9-1 など) を用いて、分析供試量より C1-36 の放射線測定までに実施した処理操作を追記する方式とすることが合理的である。

10.2.3 妨害核種除去の確認実績の記録

C1-36 の β 線測定用試料を精製するプロセスにおいて、 γ 線放出核種が除去されていることの確認、C1-36 以外の β 線放出核種が除去されていることの確認方法とその結果を記録する。

①使用測定器 : 妨害核種が除去されていることを確認するために使用した放射線測定器の機種名、測定時間、測定日時を記録する。

②判定結果 : γ 線放出核種、C1-36 以外の β 線放出核種が除去されていることを確認した結果を記録する。その際に使用した放射線測定器、妨害核種除去の確認方法なども記録する。

10.2.4 塩素回収量測定に関する記録

C1-36 が放出する β 線の測定に用いた試料中に回収された塩素量を求める過程で実施した処理操作を記録する。各処理操作において実施した試料、及び標準溶液の希釈操作については、使用した計量器や段階的に実施した希釈操作に関する情報を記録

する。

ここで保存する記録は 10.2.1 項と同様の①～⑤の記録とする。

10.3 放射線測定に関する記録

C1-36 の β 線測定に使用した放射線測定器などに関する条件を記録する。

10.3.1 放射線測定器とその校正に関する記録

①使用測定器 : C1-36 の β 線測定に使用した放射線測定器の機種名を記録する。

②測定器校正方法 : C1-36 の β 線測定を実施した放射線測定器の校正方法を記録する。

③校正日 : 使用した放射線測定器の校正を実施した時期を記録する。

10.3.2 分析試料の C1-36 β 線測定に関する記録

①C1-36 測定方法 : C1-36 の β 線測定に適用した測定方法を記録する。

②測定日時 : C1-36 の β 線測定を実施した測定日時を記録する。

③試料の測定時間 : C1-36 の β 線測定を実施した測定時間を記録する。

④計数効率 : 測定用試料の C1-36 放射能濃度を求めるために使用した計数効率を記録する。

10.4 放射能濃度計算記録

分析結果として報告する放射能濃度の算出方法及びその算出に使用した全ての数値に対して、その根拠を示すデータを記録する。

液体試料中の C1-36 分析法

II 酸分解に硫酸を使用する方法

(旧 PWR 分析マニュアル)

— 目 次 —

1. 適用範囲.....	II-1
2. 分析法の概要.....	II-1
3. 分析を実施する上での注意事項.....	II-1
3.1 化学回収率.....	II-2
3.2 分析精度.....	II-2
4. 分析装置・器具.....	II-3
4.1 分析装置.....	II-3
4.2 器 具.....	II-4
5. 試薬.....	II-5
5.1 試薬.....	II-5
5.2 担体試薬（標準溶液）.....	II-5
6. 分離・精製操作.....	II-5
6.1 試料の準備.....	II-5
6.2 塩素蒸留操作.....	II-7
6.3 Cl-36 の精製操作.....	II-9
7. 放射能測定.....	II-12
7.1 β カウンタによる妨害核種の確認.....	II-12
7.2 液体シンチレーションカウンタによる妨害核種の確認.....	II-15
7.3 Cl-36 の放射能測定.....	II-20
7.4 Cl-36 標準線源を用いた測定器の校正.....	II-23
8. 放射能濃度の計算.....	II-26
8.1 化学回収率.....	II-26
8.2 Cl-36 の計数効率.....	II-26
8.3 Cl-36 放射能濃度.....	II-27
8.4 検出限界.....	II-28
9. 分析フロー.....	II-29
10. 記録の保存.....	II-30
10.1 分析対象試料に関する記録.....	II-30
10.2 化学回収率補正に関する記録.....	II-30
10.3 放射線測定に関する記録.....	II-32
10.4 放射能濃度計算記録.....	II-32
添付-1 塩素蒸留回収装置の例.....	II-33

1. 適用範囲

本分析法は、PWR の濃縮廃液のような C1-36 の β 線測定上の妨害成分を多く含むと考えられる性状をもつ液体試料に含まれる C1-36 の定量分析に適用する。この分析法は、C1-36 の β 線測定上妨害となる核種 (S-35、Fe-60、Se-79、Eu-155 など) を沈殿分離法により積極的に除去するプロセスを取り入れており、妨害核種濃度が比較的高いと想定される試料を前提にしている。

2. 分析法の概要

C1-36 は、半減期 3.01×10^5 年で β 崩壊し、最大エネルギー 709keV の β 線を 98.1% の放出率で放出する核種である。

本分析法では、試料中の塩化物イオン濃度をあらかじめ確認した上で分析に必要となる塩素担体を加え、蒸留法、沈殿分離法を組み合わせることで試料中の塩素を精製し、C1-36 が放出する β 線を測定することで、試料中の C1-36 放射能濃度 (Bq/g) を求める。

試料中の塩化物イオン濃度はイオンクロマトグラフィーなどにより定量する。試料中の塩化物イオンは、硫酸酸性下で加熱することで蒸留し、アルカリ溶液に回収した塩素を沈殿分離法で精製する。

C1-36 が放出する β 線を測定する上で妨害となる放射性核種が分離精製操作により除去されていることを確認した後、C1-36 が放出する β 線を測定する。

なお、本分析法は、放射化学分析により求められる C1-36 の検出限界値の目安を 4×10^{-4} Bq/ml として作成したものであり、分析試料量を 200ml にしている。より低濃度の検出限界が必要な場合、又は試料中の C1-36 放射能濃度が高く十分に C1-36 放射能が検出される試料を分析する場合には、適切に試料量を調整して分析を実施することも可能である。

3. 分析を実施する上での注意事項

このマニュアルに記載した分析操作は、C1-36 分析を実施する上での基礎的な指針を与える目的で記載されたものであり、各操作条件は、分析対象試料の液性や共存核種の状況に合わせて適切に調整する必要がある。

また、分析結果には不確かさが付随するものであり、希釈、分取などの操作を実施するためには、その操作により合成される不確かさを考慮して、適切な容量、質量を用いる必要があることを認識して、分析を実施する必要がある。以下に、C1-36 放射化学分析結果

の信頼性を確保する上での基本的事項を示す。

3.1 化学回収率

化学回収率は、放射線測定器の検出限界値と分析に要求される C1-36 の検出限界値により目標値を定めるものであるが、分析操作の信頼性を確保する観点から、その目標値は 50%以上*1 とする。

これに満たない場合は化学回収率の低下した要因の検討を行い、再分析などを行うこととする。ただし、可能な限り再分析を行うこととするが、試料量には限りがあるため、化学回収率目標値を満足しない場合においても、C1-36 の β 線が有意に検出されていること、分離精製後の塩素量が正しく求められていることなど、化学回収率が低い結果であっても、測定時間を延長することによって目標とする検出限界値を満足するなど、分析測定に対する妥当性を示すことが可能であれば、その分析結果を採用できるものとする。また、化学回収率の低下した要因の評価を行うため、測定データなどを記録しておくこと。

* 1 : 化学回収率は低くても試料中の C1-36 放射能濃度が高い場合には C1-36 を有意に検出することは可能である。しかし、放射化学分析結果の信頼性を確保するためには、ある程度の化学回収率が確保されていることが望ましい。そのため、本分析法開発時の実績や平成 24 年 12 月から平成 25 年 6 月にかけて（公財）原子力環境整備促進・資金管理センターが主催した有識者による C1-36 分析マニュアルの妥当性に係るレビュー委員会で実施したクロスチェック分析の実績を基準とし、発電所における C1-36 分析の作業性などを考慮して目標とする化学回収率を 50%以上とした。

3.2 分析精度

分析操作では以下の点に注意を払い、最適な分析精度*2 を確保するよう心がける必要がある。

- ①計 量 器： 計量精度がトレースできる計量器を用いること。
- ②標準物質： 可能な限り国家標準又は国際標準にトレーサブルな標準物質を用いること。

- ③濃度測定： 検量線法による濃度測定を実施する場合は分析の不確かさに配慮し、精度のよい分析結果が得られる条件（検量線濃度範囲など）を採用すること。
- ④希釈操作： 希釈操作を実施する場合は極端な希釈倍率の設定を避け、高倍率の希釈を行う場合は、希釈回数を分けて希釈するなど、分析精度を著しく悪化させないように配慮すること。

* 2： 六ヶ所低レベル放射性廃棄物の線量評価に係る第3回意見聴取会（平成24年2月1日）資料3-1によると、C1-36の放射化学分析の相対標準不確かさとして最大45%程度の精度が得られる。なお、この分析精度は、分析操作の各プロセスで実施する希釈、測定などの操作が適切に実施されていることを前提としている。

4. 分析装置・器具

分析に使用する装置・器具類を、以下に示す。ガラス器具類は、原則として JIS R 3503（化学分析用ガラス器具）、JIS R 3505（ガラス製体積計）に規定されているものを使用する。

4.1 分析装置

(1) イオンクロマトグラフィー分析装置（Cl⁻イオンが定量可能なもの）

濃縮廃液中の塩化物イオン濃度は高濃度（通常数百 ppm 程度）であることから、吸光光度法などの定量法を用いてもかまわない。イオンクロマトグラフィー以外の分析法を用いた場合においても、濃縮廃液中の塩化物イオン濃度を正確に測定する方法を採用すること。

(2) NaI シンチレーション検出器、又は Ge 半導体検出器

NaI シンチレーション検出器： 結晶サイズ3インチ×3インチ程度のもの

Ge 半導体検出器： 相対効率20%程度のもの

上記検出器はγ線放出核種が除去されていることを確認するために使用するものであり低バックグラウンド、高効率の検出器が選択可能であればそれを使用する。

(3) 液体シンチレーションカウンタ【外部標準チャンネル比（ESCR）測定機能を有す

るもので、効率トレーサ（ETM）解析機能を有する装置が望ましい】

- (4) 2π ガスフローカウンタ（窓無しタイプが良い）又はGM計数管などの β カウンタ
上記(3)の液体シンチレーションカウンタを用いて妨害核種の確認及びC1-36放射能の測定を行う場合には本装置は必要ない。また、基本的に β カウンタは妨害核種の確認のために使用するが、C1-36の標準物質を用いた機器校正が実施可能な場合は、C1-36放射能の測定に使用することもできる。
- (5) 恒温乾燥機
- (6) 化学天秤（0.1mgまで測定可能なもの）
- (7) 超音波洗浄機

4.2 器 具

- (1) メスシリンダ（各種容量）
- (2) ディスペンサ（各種容量）
- (3) 吸引ろ過装置（47mm ϕ 、及び25mm ϕ ）
- (4) ビーカ（各種容量）
- (5) 時計皿（ビーカサイズに適合するサイズ）
- (6) 塩素蒸留回収装置（添付-1参照）
- (7) ガラスビーズ（4mm ϕ ）
- (8) かくはん棒（ガラス、又は樹脂製のもの）
- (9) 0.45 μ mメンブレンフィルタ（47mm ϕ ：HVLP）
- (10) No. 5C 定量濾紙（アドバンテック 25mm ϕ ）
- (11) pH計（使用前に標準溶液により校正を実施する。）又はpH試験紙
- (12) 電熱器（出力可変式のものが多い。）
- (13) マイレックスフィルタ（孔径0.45 μ m）
- (14) 比重計
- (15) 温度計
- (16) メスフラスコ（各種容量）
- (17) 低カリウムバイアル瓶（20ml、プラスチック製ふた）

5. 試薬

分析に使用する試薬の調製方法を、以下に示す。分析で用いる水は、蒸留水又はイオン交換水（以下、「純水」という。）とする。試薬については、原則として日本工業規格に準ずるものを使用し、日本工業規格に制定されていない場合には、これに準ずる品質の試薬を使用する。

5.1 試薬

- (1) 硫酸 (96.0%)
 - (2) 硝酸 (60-61% : 比重 1.38)
 - (3) 過酸化水素水 (30.0-35.5%)
 - (4) 水酸化ナトリウム (97.0%以上)
 - (5) アンモニア水 (28.0-30.0%)
 - (6) 硝酸銀 (99.8%以上)
 - (7) 硫化アンモニウム (0.6-1.0% as S)
 - (8) 炭酸ナトリウム (99.8%以上)
 - (9) シンチレータ : ウルチマゴールド LLT 又は XR (Perkin Elmer 社)
 - (10) シリカゲル : 乾燥剤
 - (11) アスカライト : CO₂ 吸収剤
- (10)と(11)により精製した室内空気をキャリアーガスとして使用する。

5.2 担体試薬 (標準溶液)

- (1) 塩素担体溶液 (10g/l as Cl⁻) : NaCl
- (2) 鉄(Ⅲ)担体溶液 (10g/l as Fe³⁺) : Fe(NO₃)₃
- (3) よう素担体溶液 (10g/l as I⁻) : NaI
- (4) セレン標準溶液 (1000mg/l as Se) : 原子吸光用標準溶液
- (5) 塩化物イオン標準溶液 (1000mg/l as Cl) : 化学分析用

6. 分離・精製操作

6.1 試料の準備

- (1) 試料の密度 (ρ : g/ml) を測定する。

- (2) 試料 50ml を 0.45 μm メンブレンフィルタで吸引ろ過し、ろ液を回収する。
- (3) ろ液中の塩化物イオン濃度 (C_{Cl} : mg/l) をイオンクロマトグラフィーなどで測定する。(注1)

注1 : ・ここで採取する 0.45 μm メンブレンフィルタのろ液は、塩化物イオン濃度を測定する試料であり、後の(4)で採取する試料はろ過しない試料を採取する。

- ・測定試料の塩化物イオン濃度が、イオンクロマトグラフィーの検量線作成時における最大濃度の 20%~100%となるように希釈倍率を調整して測定する。また、マトリクス効果を受け易い測定条件で測定する場合は、標準添加法を採用しても良い。(低濃度での測定における不確かさの増加を防止)
- ・一点検量線を使用する場合は、分析着手前に多点検量線が原点を通る直線性を有することの確認を行う。(JIS K 0127「イオンクロマトグラフィー通則」に則って分析を行う。)
- ・高倍率の希釈を行う場合は、各計量操作の不確かさを現実的な範囲で小さく維持することを目的として希釈回数を分けて希釈を行う。

(例) 10,000 倍の希釈を行う場合

- ①10 μl のディスペンサ (公差 0.15 μl) で原液を分取して全量 100ml のメスフラスコ (公差 0.1ml) で希釈する操作により 10,000 倍希釈する場合には、希釈操作により発生する不確かさの合成は、以下のとおりとなる。

$$\frac{100 \pm 0.1}{0.01 \pm 0.00015} = 10,000 \pm 10,000 \times \sqrt{\left(\frac{0.1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.00015}{0.01}\right)^2}$$

$$= 10,000 \pm 150$$

- ②1ml のディスペンサ (公差 0.009ml) で原液を分取して全量 100ml のメスフラスコで希釈する操作を 2 回繰り返して 10,000 倍希釈する場合には、希釈操作により合成される不確かさの評価は、以下のとおりとなる。

$$\frac{100 \pm 0.1}{1 \pm 0.009} \times \frac{100 \pm 0.1}{1 \pm 0.009} = 10,000 \pm 10,000 \times \sqrt{\left[\left(\frac{0.1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.009}{1}\right)^2\right] \times 2}$$

$$= 10,000 \pm 128$$

希釈による不確かさは、伝播則により合成されるため、原液の分取と希釈後の体積計の精度の二乗和となる。したがって、計量の不確かさが相対的に大きくなる極端に少量の体積計を用いることを避けて、合理的な希釈操作を実施することを心がける。

◎各容量容器の不確かさは、JIS K 0970：ピストン式ピペット、JIS R 3505：ガラス製体積計より引用。ただし、ピストン式ピペットの公差として用いた値は最大許容系統誤差と最大許容偶然誤差の合成値として求めた値とした。

(4) (3)で塩化物イオン濃度を求めた試料 200ml (V_s) をメスシリンダで量り取り、塩素蒸留回収装置に入れる。(注 2、注 3)

注 2：濃縮廃液試料には沈降成分が含まれているので、メスシリンダによる計量前に十分かく拌し、沈降成分と上澄みに偏りが生じないように注意して量り取る。また、想定化学回収率と目標とする検出限界値に応じて分析試料量は適宜増減しても構わない。

注 3：(3)で求めた液体試料中塩化物イオン濃度が低く、200ml の試料に含まれる塩化物イオン量が 20mg に満たない場合は、分析試料の塩化物イオン量が 20mg となるように、不足する塩化物イオン標準溶液添加量 (V_{Clst}) を次式により求め、塩化物イオン標準溶液を添加する。なお、本分析法で取り扱う塩素量は最大 100mg 程度を目安とするとよい。

$$V_{Clst} = \frac{20 - \left(C_{Cl_I} \times \frac{V_s}{1000} \right)}{C_{st}} \times 1000$$

ここに、
 V_{Clst} : 塩化物イオン標準溶液添加量 (ml)
 C_{Cl_I} : 試料中の塩化物イオン濃度 (mg/l)
 V_s : 分析試料量 (ml)
 C_{st} : 塩化物イオン標準溶液の濃度 (mg/l)

6.2 塩素蒸留操作

(1) 塩素回収器に 2mol/l 水酸化ナトリウム溶液 75ml を充填し、塩素蒸留回収装置にセットする。

- (2) 試料を入れた蒸発器にガラスビーズ（4個）を入れ、硫酸 100ml、過酸化水素水 5ml を加え、この装置にセットする。
- (3) キャリアーガス（精製空気）を 50ml/min で通気し、ヒータ温度を 350℃に設定し加熱する。
- (4) 試料中の水分が蒸留され、硫酸白煙が蒸発器に充満してから 20 分保持し、加熱を停止する。（注 4）

注 4：・ここでいう硫酸白煙とは、加熱された硫酸から発生する白煙とする。

- ・蒸発器内に硫酸白煙が充満した状態（図 6-1 の写真を参照）を加熱保持開始の目安とする。
- ・蒸発器内での硫酸白煙の充満状況については、装置構成により若干の影響を受けることから、予備試験を行い当該装置における適切な通気流量、加熱温度、加熱保持時間などを確認しておくこと。
- ・(4)の操作では、初期に試料中の水分が蒸発し、その後試料中の有機物が分解される過程で白煙が発生する。硫酸白煙と誤認しないこと。
- ・本操作は、化学回収率低下に大きく影響する可能性がある。そのため、一連の分析操作で十分な化学回収率が確保できなかった場合は、この蒸留操作で塩素が適切に蒸留されていることを確認し、その後、C1-36 精製操作における化学回収率低下要因の調査を実施することが合理的である。

- (5) 蒸発器の温度が常温まで低下したことを確認して、塩素回収器、蒸発器を取り外し、塩素回収器内の回収液と蒸発器内の残留液それぞれを回収する。（注 5）

注 5： 化学回収率向上のため、蒸発器から塩素回収器の配管の内側を洗浄瓶から供給する純水で洗浄し、配管内面に付着した塩化物イオンを塩素回収器内側の塩素回収液と合わせて回収すること。



図 6-1 硫酸白煙発生状況 (例)

6.3 C1-36 の精製操作

- (1) 6.2(5)で塩素回収器内に回収した蒸留液を 1000ml ビーカーに移す。
- (2) (1)のビーカーに炭酸ナトリウム 2g を加え溶解する。
- (3) 試料を良くかく拌しながら、硝酸を少量ずつ加え pH 計又は pH 試験紙を用いて pH を確認し、pH を 1 に調整する。(注 6)

注 6 : 炭酸ガスの発泡が収まるまで良くかく拌し、 CO_2 を完全に除去する。炭酸ガスの除去には超音波加振も有効である。

- (4) 試料に鉄(III)担体溶液 (1ml) を加え良くかく拌する。
- (5) 試料に水酸化鉄の沈殿が生じるまでアンモニア水を加え、緩やかに加熱し沈殿を熟成させる。水酸化鉄沈殿の熟成の状況を図 6-2 に示す。



(熟成初期)



(熟成末期)

図 6-2 水酸化鉄共沈操作における試料の状況

- (6) 沈殿熟成後、試料を放冷し、 $0.45\ \mu\text{m}$ メンブレンフィルタで吸引ろ過し、ろ液を

回収する。

- (7) ろ液を NaI シンチレーション検出器、又は Ge 半導体検出器にて γ 線を測定し、試料から γ 線放出核種が検出されないことを確認する。(注 7)

注 7 : ここで確認すべき γ 線放出核種の検出限界値は、後に実施する Cl-36 の検出限界値を十分に下回っている必要がある。目標とする検出限界値は液体シンチレーションカウンタの検出限界値に応じて変化するが、Co-60 相当で概ね 10^{-2} Bq/試料を目標とする。

- (8) γ 線放出核種が検出された場合は、(3)～(7)の操作を繰り返す。(注 8)

注 8 : ・ γ 線放出核種の除去操作において、試料の液量が増加した場合は、アンモニアアルカリとした状態で、加熱濃縮により減容することが可能である。硝酸酸性下での加熱濃縮は、塩素の揮発ロスの可能性があるので、実施しないこと。

・ 加熱濃縮時にはアンモニアの揮発により溶液の pH が低下することがあるので、pH 計又は pH 試験紙を用いて適宜溶液の pH を確認し pH 7 以上を維持すること。

・ 加熱濃縮処理により極端に塩濃度が上昇した場合には、沈殿分離操作が困難になることが予想されるため、(3)～(7)の操作を繰り返し、3 回以上実施しても γ 線放出核種の除去効果が得られない場合は、次の操作に移行する。

- (9) (8)で γ 線放出核種が除去された試料に硝酸を加え、pH 計又は pH 試験紙を用いて pH を確認し、pH を 1 に調整した後、セレン標準溶液 10ml、及びよう素担体溶液 2ml を加え、良くかく拌する。

- (10) (9)の溶液に、硝酸銀溶液 (10.0%溶液) 10ml を加え、沈殿を熟成させる。(注 9)

注 9 : 沈殿の熟成は電熱器上で緩やかに加熱する。塩化銀、よう化銀沈殿は加熱熟成により凝縮し、冷却することで更に沈殿を凝縮させる。また、この沈殿は

光により分解することがあるので、生成した沈殿はアルミホイルなどを用いて可能な限り遮光して保管する。

(11) 沈殿を十分に熟成させた後、 $0.45\ \mu\text{m}$ メンブレンフィルタで吸引ろ過し、沈殿を回収する。その際、沈殿を硝酸 (1.4mol/l) で良く洗浄する。(ろ液は廃棄する。)

(12) (11) で回収した沈殿を清浄な 100ml ビーカーに移し、アンモニア水 30ml を加え、超音波洗浄機で超音波加振しながら沈殿を溶解する。(注 10)

注 10： この操作により塩化銀は溶解するが、よう化銀は不溶であるため、黄色い沈殿が残留する。また、溶解時にアンモニア濃度が低下した場合には、塩化銀沈殿が再結晶し、化学回収率が低下するため注意が必要である。

(13) (12) で塩化銀を溶解した試料を $0.45\ \mu\text{m}$ メンブレンフィルタで吸引ろ過し、ろ液を回収する。その際、沈殿はアンモニア水で良く洗浄する。

(14) (13) で回収したろ液に、硝酸銀 (10.0%溶液) 10ml を加え、更に硫化アンモニウム溶液 1ml を加え、電熱器上で突沸しないように加熱し沈殿を熟成させる。

(15) 放冷した試料を $0.45\ \mu\text{m}$ メンブレンフィルタで吸引ろ過し、ろ液を回収する。その際、沈殿はアンモニア水で良く洗浄する。

(16) (2)～(15)までの操作をもう一度実施する。(注 11)

注 11： ・繰り返し操作を実施する際に、既に(7)の操作で試料中に γ 線放出核種が存在しないことを確認している場合は、(4)～(6)の操作は実施する必要はない。
また、2回目の操作(7)で γ 線放出核種が検出されている場合には、再度(2)～(15)の操作を実施する。

・後の(16)による2回目の(3)の操作を実施する際に、白色沈殿が生成する場合は、(14)の操作における硫化銀沈殿生成が不十分であることから、(14)の硫化銀除去操作を確実に実施する。

(17) 2回目の操作(16)で回収したろ液に、硝酸を少量ずつ加えて pH を 1 に調整し、

硝酸銀溶液（10.0%溶液）10ml を加え塩化銀沈殿を再結晶させる。（注 12）

注 12： 沈殿の熟成は電熱器上で突沸しないように加熱して塩化銀を熟成させた後、冷却することで沈殿を凝縮させる。この操作で、沈殿に黒色異物が混入する場合は、(15)からの操作を繰り返す。(15)の操作では、硫化銀を沈殿として除去し、塩化銀をアンモニアで溶解してろ液に回収している。

(18) (17)で熟成させた塩化銀沈殿は、事前に重量を求めている No. 5C 定量濾紙を用いて吸引ろ過し、沈殿を乾燥させた後、塩化銀沈殿重量 (W_{AgCl}) を測定する。

7. 放射能測定

C1-36 放射能の測定は、液体シンチレーションカウンタで実施する。ただし、液体試料に含まれる C1-36 以外の純 β 核種が塩化銀へ混入する可能性があるため、妨害核種の存在の有無を確認する必要がある。

この妨害核種の確認操作は、使用可能な液体シンチレーションカウンタの種類によって異なる。ALOKA（現 日立アロカメディカル）社製 LSC-5000、又は 6000 シリーズで、かつ外部標準線源に Cs-137 が装備されている液体シンチレーションカウンタが使用可能な場合は、7.2 に示す操作により、6.3(18)で沈殿重量を確認した塩化銀を溶解し、液体シンチレータと混合することで、液体シンチレーションカウンタ測定用試料を調製し、妨害核種の有無を確認する。

上記仕様の液体シンチレーションカウンタを使用することができない場合は、6.3 (18)で沈殿重量を確認した塩化銀を用いて、7.1 に示す方法で、妨害核種の有無を確認する。

妨害核種が存在しないことを確認した試料は、液体シンチレーションカウンタの効率トレーサ法、又は、C-14 もしくは C1-36 の標準線源を用いて取得した外部標準チャンネル比 (ESCR) / 効率曲線などの 7.3 で示す方法を用いて C1-36 放射能を求める。

7.1 β カウンタによる妨害核種の確認

この方法は、塩化銀沈殿から放出される β 線を厚さの異なるアルミニウム板を透過させて、順次その放射能を測定することで、試料から放出されている β 線の最大エネルギーを推測し、単一核種の β 線であることを確認するものである。

7.1.1 β カウンタによる妨害核種の確認方法

- (1) 6.3(18)で沈殿重量を測定した試料をマイラ法(図7-1参照)にてマウントする。
- (2) 低バックグランド2 π ガスフローカウンタの $\alpha + \beta$ 領域、又はGM計数管で、バックグランド(C_{CIBG})を測定する。
- (3) 同一条件で(1)の試料の β 線($C_{Clp(0)}$)を測定する。(注13)

注13： 試料の測定時間は、ネット計数値で1万カウント程度が確保できる時間が理想的である。ただし、試料中のC1-36放射能が低い場合は、現実的な範囲で設定可能な測定時間を設定する。

- (4) (1)の試料に、厚さの異なるアルミニウム板を透過させて、 β カウンタ、又はGM計数管で試料の β 線($C_{Clp(t)}$)を測定する。
- (5) アルミニウム板の厚さを順次厚いものに変えて、同一試料の β 線($C_{Clp(n)}$)を測定し、計数の変化を確認する。

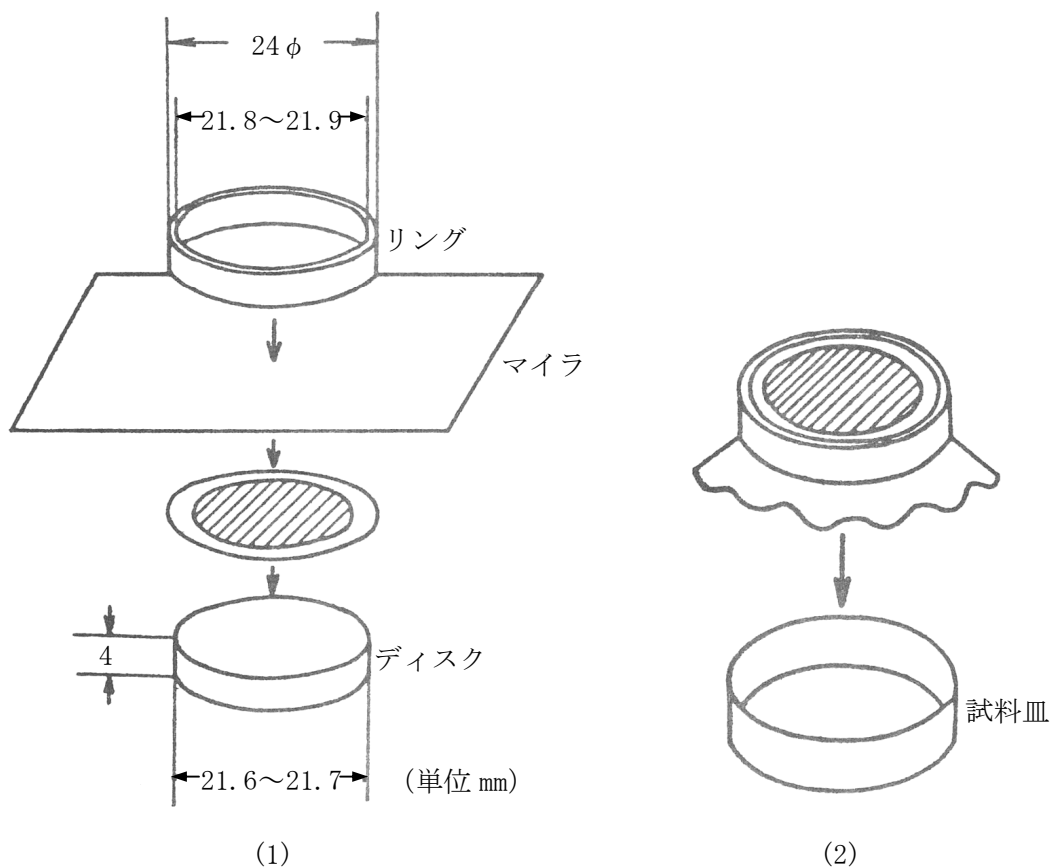


図7-1 マイラ法による試料調製方法(例示)

7.1.2 妨害核種除去の判定方法（フェザー法）

- (1) 各測定条件における正味計数値 ($C_{Clp(1\sim n)} - C_{ClBG}$) と、使用したアルミニウム板厚さ（GM 管窓厚、マイラーフィルム厚、線源と検出器間の距離を含め）の関係をプロットし、試料から検出されている β 線の最大エネルギーを推定する。（注 14）

注 14：・図 7-2 に C1-36 の標準線源を用いて GM 計数管で測定した β 線吸収線を示す。

C1-36 の β 線最大エネルギー 709keV のアルミニウム中の最大飛程は 253mg/cm² である。

- ・この方法で正確に β 線最大エネルギーを求めるためには、沈殿密度、検出器窓厚、検出器と線源の距離などの効果を補正する必要があり、実試料の放射能レベルでは正確なエネルギーを求めることは困難であるが、複数の β 線放出核種が試料中に存在した場合は、片対数グラフ上の吸収曲線は直線性がなくなるため、妨害核種の有無を判定するには有効な手法である。
- ・なお、この方法は、分析試料に含まれる C1-36 が比較的高濃度で存在する場合には有効であるが、対象試料中の C1-36 放射能濃度が検出限界値付近となった場合には、十分な判断が困難となる。妨害核種除去が十分に実施できていない場合は、確認の状況と確認ができていないことを分析結果と共に報告する。
- ・また、C1-36 標準線源が使用可能な場合は、あらかじめ C1-36 標準線源で同様なグラフを作成し、使用する測定器条件において C1-36 の β 線の減衰傾向を確認しておくが良い。
- ・妨害核種の存在が認められた場合は分析操作をやり直す。その際には、6.3(16)に記載の C1-36 分離精製操作の繰り返し操作の回数を増やし、より確実な分離精製を実施する。

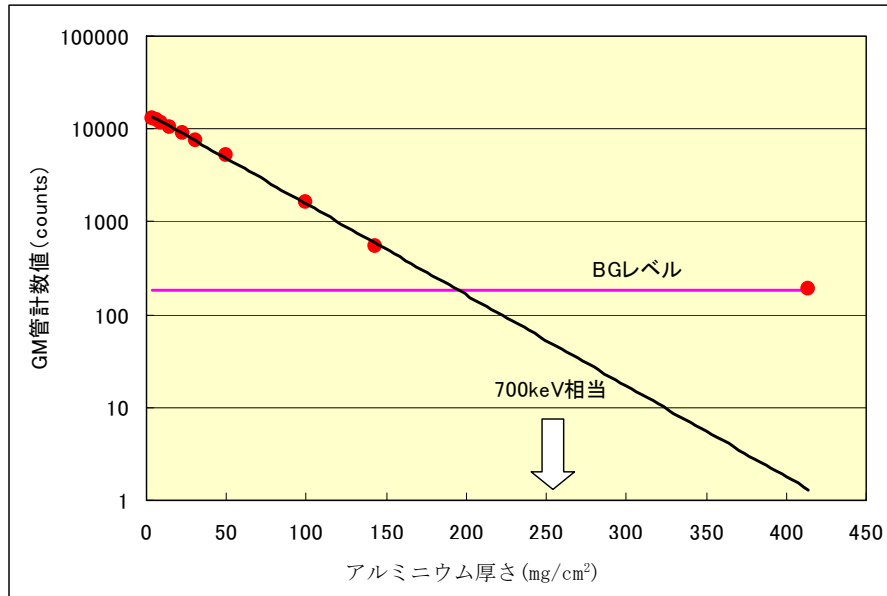


図 7-2 C1-36 の標準線源を用いて GM 計数管で測定した β 線吸収曲線 (例)

- (2) (1) で作成したグラフに直線性が認められた場合で、かつ β 線の最大エネルギー推定値が 500~800keV 程度の範囲にあることが確認できた場合は、C1-36 以外の核種が含まれていないと判断する。

7.2 液体シンチレーションカウンタによる妨害核種の確認

この方法は、ALOKA (現 日立アロカメディカル) 社製 LSC-5000、又は 6000 シリーズで、かつ外部標準線源に Cs-137 が装備されている液体シンチレーションカウンタが使用可能な場合、もしくは、C1-36 校正線源を用いて液体シンチレーションカウンタの校正が実施可能な場合に適用できる。

7.2.1 液体シンチレーション測定用試料の調製操作

- (1) 6.3(18) で重量を測定した塩化銀を 200ml ビーカーに移し、少量のアンモニア水を加えて沈殿を溶解する。(注 15)

注 15: 溶解に使用するアンモニアが希薄な場合には、沈殿が完全に溶解しない場合がある。また、超音波洗浄機で加振することで溶解を促進できる。なお、超音波洗浄時には液を飛散させないように時計皿などでふたをすると良い。溶解に使用するアンモニア水の液量は数 ml~数 10ml 程度を目安に適宜設定

する。

- (2) 溶解液に硫化アンモニウム溶液を少量ずつ加え、硫化銀沈殿を生成させる。
- (3) (2)の液を電熱器上で加熱し、硫化銀沈殿を熟成させる。(注 16)

注 16： 上澄みが透明にならない場合は少量のアンモニア水を添加すると硫化銀の生成を促進させることができる。

- (4) 硫化銀沈殿が熟成し、上澄みが透き通った時点で、更に硫化アンモニウム溶液を一滴加え、新たな沈殿が生成しないことを確認する。(注 17)

注 17： この操作で十分に硫化銀を除去できない場合は、後の(7)の操作で白色沈殿が生成する場合がある。(7)での濃縮操作時に白色沈殿が生成した場合は、濃縮を中断し、(1)からの操作をやり直す必要がある。

- (5) 硫化アンモニウム溶液添加後、電熱器上で沸騰するまで加熱し、室温まで放冷する。
- (6) (5)の液を、 $0.45\ \mu\text{m}$ メンブレンフィルタで吸引ろ過し、ろ液を回収する。
- (7) (6)のろ液を清浄なビーカに移し、電熱器上で緩やかに加熱しながら蒸発乾固し、室温まで冷却する。(注 18)

注 18： 蒸発乾固物は強熱すると熱分解し塩素を揮発ロスする場合があるので、加熱時は乾固物を熱分解させないように注意する。必要に応じて赤外線ランプを用いた加熱も有効である。

- (8) (7)のビーカに純水 5ml を正確に加えて、超音波振動を加えながら乾固物を溶解し、溶解液の質量(Y_{VI} : g) を計量する。(注 19)

注 19： 純水による溶解で不溶解残渣が発生した場合は、 $0.45\ \mu\text{m}$ マイレックスフィルタを用いて沈殿を取り除いた後、溶解液の質量を計量する。

- (9) (8)で回収した溶解液から 0.1ml を分取し質量(Y_{V2} : g) を計量した後、100ml (Y_{V3} : ml) メスフラスコに正確に量り取り、純水で希釈して、イオンクロマトグラフィーにより塩化物イオン濃度 (C_Y : mg/l)を測定し、化学回収率 (Y_{Cl}) を求める。(注 20)

注 20 : ・ここでの希釈倍率は、6.3(18)で測定した塩化銀沈殿の重量から測定試料の塩化物イオン濃度が、イオンクロマトグラフィーの検量線作成時の濃度範囲における最大濃度の 20%~100%となるように希釈倍率を調整して測定する。(低濃度での測定における不確かさの増加を防止)

- ・一点検量線を使用する場合は、分析着手前に多点検量線が原点を通る直線性を有することの確認を行う。(JIS K 0127「イオンクロマトグラフィー通則」に則って分析を行う。)
- ・高倍率の希釈を行う場合は、希釈誤差を考慮した希釈を行う。
- ・化学回収率低下時の措置例

化学回収率の低下は、C1-36 の蒸留、分離精製など、分析供試量に含まれる塩化物イオンを回収するまでの各プロセスにおける回収不足により発生する。そのため、各分離精製過程において、回収した試料を少量分取してイオンクロマトグラフィーなどで適切に塩化物イオンが回収されていることを確認し、どの操作で塩素をロスしているかを検討する。過去の分析例において化学回収率が低下した原因は、主に 6.2 の塩素蒸留操作、6.3 の C1-36 の精製操作で発生している事が確認された例がある。そのため、特に 6.2 の蒸留操作については、加熱処理開始・終了の見極めを確実に実施するために、使用した蒸留装置の特性を把握して、十分な化学回収率が得られる条件を確認した上で再度蒸留操作を実施する。

- (10)溶解液から液体シンチレーションカウンタ測定用液量 4.5ml をバイアルびんに正確に量り質量 (M_{VI} : g) を計量する。

- (11) (10)のバイアルびんに液体シンチレータ 7.5ml を加えて良く混合する。(注 21)

注 21 : 測定用試料の体積は、液体シンチレーションカウンタの校正に使用した C-

14 標準線源の体積と統一すること。試料中の塩化物イオン濃度が高い場合には測定用試料が 2 相分離する場合がありますので、想定される塩素量で測定用試料が調製可能なことを事前に確認しておくが良い。

7.2.2 液体シンチレーションカウンタによる妨害核種確認のための測定

液体シンチレーションカウンタにおける妨害核種の有無を確認する手法は、液体シンチレーションカウンタの二重標識法を応用して実施する。

測定原理は、核種①を C-14、核種②を Cl-36 として設定し、それぞれの領域の計数値を求め、C-14/Cl-36 の割合を求めることで、妨害核種の有無を確認する。

- (1) 液体シンチレーションカウンタの測定条件でダブルモードを選択する。
- (2) 核種①に C-14 (10~156keV)、核種②に Cl-36 (10~709keV) を設定する。
- (3) 7.2.1(11)で調製した測定用試料を二重標識測定モードで測定し、ESCR (外部標準チャンネル比) を求める。
- (4) C-14 領域の正味計数値 (A)、Cl-36 領域の正味計数値(B)から、A/B 比を求める。

7.2.3 液体シンチレーションカウンタによる妨害核種除去の判定方法

7.2.2(3)で得られた ESCR 値と 7.2.2(4)で求めた A/B 比を図 7-3 のグラフ (近似式) と照合し、測定により求めた A/B 比が測定誤差の 3 倍 (3 σ) 以内で近似式より求めた A/B 比と一致することを確認する。

なお、ここで実施する判定は A, B いずれも有意な計数値が得られていることを前提条件とする。

- (1) 7.2.2(3)で得られた ESCR 値を次式に代入して、測定試料のクエンチングレベルに応じた Cl-36 の β 線の A/B 比 (Cl-36_{A/B}) を求める。

$$\text{Cl-36}_{A/B} = 0.497x^{-0.4046}$$

ここに、 x : 7.2.2(3)で得られた ESCR 値

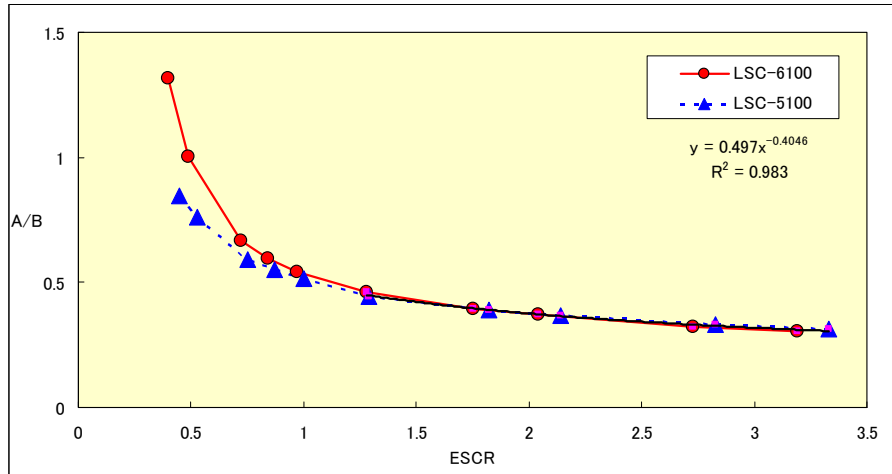


図 7-3 液体シンチレーションカウンタによる C1-36 の A/B 比 (注 22)

注 22： 図 7-3 に示したデータは ALOKA (現 日立アロカメディカル) 社製液体シンチレーションカウンタ LSC-6100 と LSC-5100 (何れも Cs-137 を外部標準線源のもの) を用いて ESCR と A/B 比の関係を求めたものであり、回帰式は ESCR 値 1.28~3.3 の範囲に得られた A/B 比を対数近似した近似式である。

(2) 妨害核種の存在確認を実施した試料の A/B 比とその許容範囲 ($S_{A/B}$) を次式により求める。

$$S_{A/B} = A/B \pm \left[\left(A/B \right) \sqrt{\left(\frac{\sigma A}{A} \right)^2 + \left(\frac{\sigma B}{B} \right)^2} \right] \times 3$$

ここに、 A : 7.2.2(4) で求めた C-14 領域の正味計数値 (counts)

B : 7.2.2(4) で求めた C1-36 領域の正味計数値 (counts)

σA : 7.2.2(4) で求めた C-14 領域の正味計数値 A の計数誤差 (counts)

σB : 7.2.2(4) で求めた C1-36 領域の正味計数値 B の計数誤差 (counts)

なお、正味計数値は、総計数値 (グロス) からバックグラウンドを差し引いた値である。

(3) 7.2.3(1) で求めた $C1-36_{A/B}$ の値が、7.2.3(2) で求めた試料の A/B 比とその許容範囲内にあることで、測定対象試料に妨害核種が含まれていないことを確認する。

(注 23)

注 23： ・ 妨害核種の存在は認められた場合は分析操作をやり直す。その際には、

6.3(16)に記載の C1-36 分離精製操作の繰り返し操作の回数を増やし、より確実な分離精製を実施する。また、ここで使用している理論式は、ESCR 値 1.28 以上の測定試料に対して有効なものであり、液体シンチレーションカウンタの機差を十分にカバーできない可能性がある。そのため、C1-36 の校正線源が使用可能な場合は、C1-36 の校正線源を用いて図 7-3 と同様なグラフを作成し、その結果を用いて妨害核種除去の判定を実施する。

- C1-36 の校正線源が使用可能な場合は、液体シンチレーションカウンタの外部標準線源が Cs-137 以外の場合においても、この手法が適用可能である。
- C1-36 の校正線源が使用できず、機差の影響により適切に妨害核種との分離が実施されたことが判断できない場合（繰り返しの分離精製操作により目標化学回収率を下回る可能性があると判断した場合）には、分析結果を報告する際にその旨の注釈を付して報告する。

7.3 C1-36 の放射能測定

操作 7.1、又は 7.2 で C1-36 測定用試料に、妨害核種が含まれていないことを確認した後、液体シンチレーションカウンタを用いて C1-36 の β 線を測定し、試料の放射能濃度を求める。

なお、C1-36 の校正線源による測定器校正が実施可能な場合は、 β カウンタ、又は、 β 線スペクトロメータを用いて C1-36 の放射能濃度を求めることが可能である。C1-36 の校正線源を用いた場合は、より厳密な妨害核種との分離状況が確認と、正確な C1-36 放射能濃度を求めることが可能になる。

C1-36 放射能の測定時間は、試料中の C1-36 放射能濃度や目標とする検出限界値に応じて適切に設定する必要があるが 10 分の繰り返し 5 回程度の測定時間を設定すると良い。

7.3.1 外部標準チャンネル比 (ESCR) 法による C1-36 放射能の測定

操作 7.2.1 に従って調製した C1-36 測定用試料を、C-14 の標準線源を用いた効率曲線を使用して放射能を求める。(注 24)

注 24 : • C-14 は C1-36 に比べて β 線のエネルギーが低いため、この方法で求めた C1-

C-14 放射能は、実際よりも 20%程度高めに評価されている。したがって、C-14 の効率曲線を用いて C1-36 放射能を求めた結果を報告する場合は、その旨を結果と共に報告する必要がある。

- この測定で C1-36 が検出されなかった場合は、ここで求めた検出限界値を採用する。C1-36 の放射能が有意に検出された場合は、7.3.2 に示す効率トレーサ法を適用することで、より正確な C1-36 放射能を求めることができる。
- ESCR 法で試料中の C1-36 放射能を測定する際には、液体シンチレーションカウンタの ULD (ウィンドウ幅) を 709keV、又は最大値に設定しておく必要がある。通常の C-14 測定モードでは、ULD が 156keV に設定されている場合が多く、この状態で C1-36 の放射能を測定した場合は、放射エネルギーを 1/3 程度に過小評価することとなるため、注意が必要である。
- なお、C1-36 の校正線源が使用可能な場合は、C1-36 の校正線源を用いた校正曲線を作成して C1-36 放射能を求めることが可能となる。その場合は、上記保守性を考慮する必要がなく、正確な C1-36 放射能及び検出限界値を求めることが可能となる。

7.3.2 効率トレーサ法 (ETM) による C1-36 放射能の測定

効率トレーサ法が使用可能な場合は、操作 7.2.1 に従って調製した C1-36 測定用試料を効率トレーサモードで測定することで、より真値に近い C1-36 放射能を求めることができる。(注 25)

注 25： 効率トレーサ法は、原理的に±10%程度の分析誤差を持つと考えられる。効率トレーサ法で C1-36 放射能を定量する場合には、正味計数値が計数誤差の 10 倍程度以上の計数値が得られる測定時間を設定すると良い。また、測定試料から有意な計数値が得られない場合には、正しい測定結果が得られないため、保守性を見込んで ESCR 法を採用すると良い。

7.3.3 β カウンタによる C1-36 放射能の測定

C1-36 の校正線源が使用可能な場合、C1-36 により正しく校正された β カウンタを用いることにより、7.1.1 で妨害核種との分離が確認された試料を用いて、C1-

36 放射能を求めることができる。固体状試料の β 線測定により、試料中の C1-36 放射能を求める場合、測定試料における β 線の自己吸収を正しく補正する必要がある。この、自己吸収補正には C1-36 の校正線源が必須であり、測定試料質量に合わせた検出器効率をあらかじめ求めておく必要がある。

7.3.4 β 線スペクトロメータによる C1-36 放射能測定

プラスチックシンチレータを備えた β 線スペクトロメータを用いて C1-36 の β 線を測定することも可能である。プラスチックシンチレータを備えた β 線スペクトロメータは、固体状試料の測定を前提としている。そのため、測定器の校正は β カウンタと同様に実施する必要がある。

プラスチックシンチレータを備えた β 線スペクトロメータでは、 β 線のエネルギースペクトル情報が得られる。そのため、7.2 の考え方と同様に、 β 線スペクトルのチャンネル（ β 線エネルギー）領域を区分した A/B 比を求めることにより、妨害核種が除去されていることを確認することが可能である。

プラスチックシンチレータを備えた β 線スペクトロメータは、液体シンチレーションカウンタに比べて、本分析法における測定試料の範囲ではチャンネルと β 線エネルギーの関係が極端に変化しない。そのため、C1-36 の校正線源を測定することにより得られた β 線スペクトルの A/B 比と、分析対象試料の測定スペクトルから得られた A/B 比を比較することで、妨害核種の除去状況を判断することが可能である。

7.4 C1-36 標準線源を用いた測定器の校正

C1-36 の標準 RI 溶液が使用可能な場合は、同標準物質を用いて液体シンチレーションカウンタ、βカウンタの校正を実施することが望ましい。

7.4.1 液体シンチレーションカウンタ校正線源の調製

液体シンチレーションカウンタの校正線源は、クエンチングレベルが異なり C1-36 含有量が同一の校正線源を調整する。以下にその調製手順を示す。(注 26)

注 26： 校正線源は 10 本程度で測定範囲となるクエンチングレベルの範囲をカバーすることが望ましい。状況に応じて校正線源の作製本数は増減させてよい。

- (1) 液体シンチレーションカウンタ測定用バイアル瓶にシンチレータを分取する。
(注 27)
- (2) (1) で分取したシンチレータにそれぞれの体積のクエンチャーとなる成分適当量をそれぞれ添加する。
- (3) シンチレータとクエンチャーを添加した各バイアルに、C1-36 標準溶液を添加する。

注 27： 液体シンチレーションカウンタ校正線源調製時のシンチレータ、クエンチャー、C1-36 標準溶液の添加量は表 7-1 を参考にして設定する。なお、各成分の添加量は測定器の状況や測定試料のクエンチングレベルに応じて、十分な C1-36 の β 線による計数率が得られ、クエンチングレベルに近い範囲に集中しない様に配慮して、適切に調整すること。

表 7-1 液体シンチレーションカウンタ校正線源調製 (例)

単位：ml

試料系列	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
シンチレータ *1	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
クエンチャー *2	0	0.01	0.04	0.06	0.10	0.14	0.16	0.20	0.30	0.35
C1-36 *3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
超純水	0.9	0.89	0.86	0.84	0.8	0.76	0.74	0.70	0.60	0.55

*1：シンチレータ (ウルチマゴールド LLT)

*2：クエンチャー (ニトロメタン)

*3：C1-36 (2kBq/ml)

7.4.2 液体シンチレーションカウンタ校正曲線の作成

7.4.1 で調製した液体シンチレーションカウンタ効率校正用標準線源を順に測定し、液体シンチレーションカウンタの効率校正曲線を作成する。

効率校正曲線の作成は使用機器の校正手順にしたがって実施する。

図 7-4 に C1-36 校正線源を用いた液体シンチレーションカウンタ校正曲線(例)を示す。液体シンチレーションカウンタの効率校正曲線は、クエンチングレベルの指標となる ESCR の値と、計数効率の関係を図示したものである。

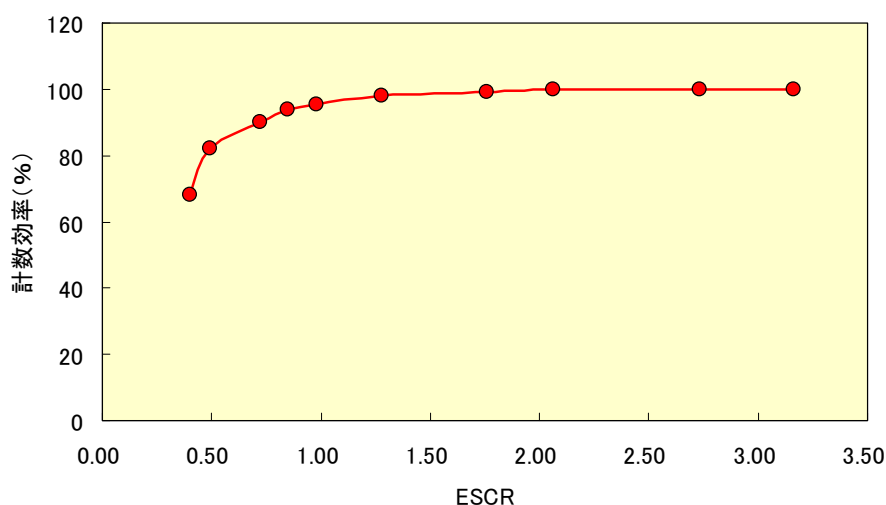


図 7-4 C1-36 校正線源を用いた液体シンチレーションカウンタ校正曲線(例)

7.4.3 β カウンタ校正用線源の調製

β カウンタの校正線源は、沈殿重量が異なり C1-36 含有量が同一の校正線源を作製する。以下にその調製手順を示す。(注 28)

注 28 : 校正線源は 5~6 点程度で、実試料より回収する塩化銀沈殿の質量範囲をカバーする範囲で設定する。状況に応じて校正線源の作製数は増減させてよい。

- (1) 校正線源作製数のガラスビーカに 1.4mol/l 硝酸を 50ml ずつ分取する。
- (2) (1)で硝酸を分取したビーカに塩素担体溶液をそれぞれ添加する。(注 29)
- (3) (2)で硝酸と塩素担体溶液を分取したビーカに、C1-36 標準溶液を添加する。
- (4) (3)のビーカの硝酸銀溶液 (10.0%溶液) 10ml を加え、沈殿を熟成させる。

(5) 7.1.1 の手順に従い、(4)で熟成させた沈殿から測定用試料を調製する。

注 29 : 塩素担体添加量は、表 7-2 に β カウンタ校正線源調製 (例) を参考に調製する。

表 7-2 β カウンタ校正線源調製 (例)

単位 : ml

試料系列	①	②	③	④	⑤	⑥
塩素担体添加量* ¹	0.5	1	1.5	2	2.5	3
C1-36 * ²	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

*1 : 塩素担体溶液 (10mg/ml)

*2 : C1-36 (2kBq/ml)

7.4.4 β カウンタ校正曲線の作成

7.4.3 で調製した β カウンタ効率校正用標準線源を順に測定し、 β カウンタにおける C1-36 の効率校正曲線を作成する。

図 7-5 に C1-36 校正線源を用いた β カウンタ校正 (例) を示す。 β カウンタの効率校正は、校正線源に内包した塩化銀沈殿質量と、計数効率の関係を図示したものである。

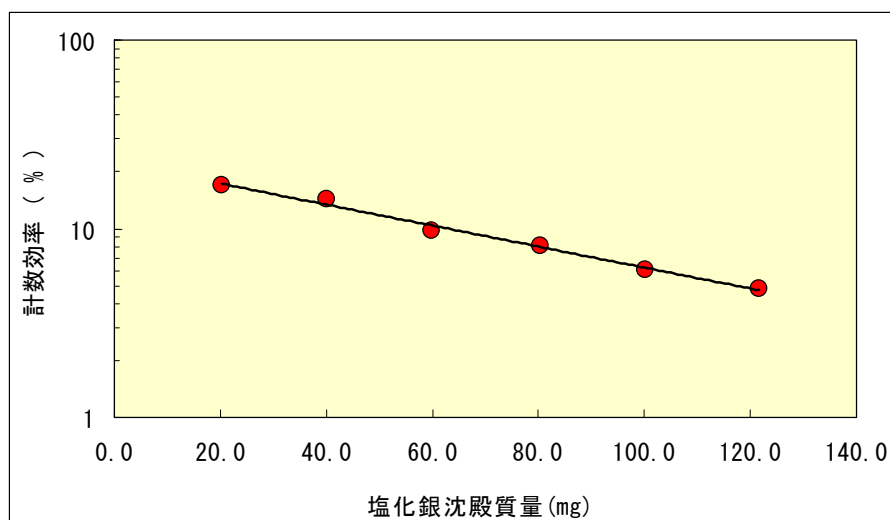


図 7-5 C1-36 校正線源を用いた β カウンタ校正 (例)

8. 放射能濃度の計算

8.1 化学回収率

分析試料中の塩化物イオン濃度 (C_{Cl_i})、分析試料量 (V_S)、塩素担体溶液添加量 (V_{Clst})、及び、液体シンチレーション測定用試料調製時に測定した試料中の塩化物イオン濃度 (C_Y) から、塩素の化学回収率 (Y_{Cl}) を次式により求める。

$$Y_{Cl} = \frac{\left(C_Y \times \frac{Y_{V3}}{1000} \times \frac{Y_{V1}}{Y_{V2}} \right)}{\left(C_{Cl_i} \times \frac{V_S}{1000} \right) + \left(C_{st} \times \frac{V_{Clst}}{1000} \right)} \times 100$$

- ここに、 Y_{Cl} : 塩素の化学回収率 (%)
- V_{Clst} : 塩素担体溶液添加量 (ml)
- C_{st} : 塩化物イオン標準溶液の濃度 (mg/l)
- C_{Cl_i} : 分析試料中の塩化物イオン濃度 (mg/l)
- V_S : 分析試料量 (ml)
- C_Y : 化学回収率測定時の塩化物イオン濃度 (mg/l)
- Y_{V1} : 塩化銀沈殿溶解液量 (g) : 標準 5ml の質量
- Y_{V2} : 化学回収率測定用溶解液分取量 (g) : 標準 0.1ml の質量
- Y_{V3} : 化学回収率測定用定容体積 (ml) : 標準 100ml

8.2 C1-36 の計数効率

C1-36 の放射能は液体シンチレーションカウンタで測定する。液体シンチレーションカウンタで効率トレーサ法が適用可能な場合は、計数効率は 100% である。

試料中に有意な C1-36 放射能が存在しない場合、又は、液体シンチレーションカウンタで効率トレーサ法が適用できない場合は、C-14 のクエンチング標準試料を用いて取得した ESCR/効率曲線を使用する。(注 30)

また、C1-36 の標準線源が利用可能な場合は、C1-36 を用いた ESCR/効率曲線の取得、又は、 β カウンタや β 線スペクトロメータを沈殿重量/効率曲線 (自己吸収補正曲線) により、校正して C1-36 の放射能を求めても良い。

注 30 : C1-36 が放出する β 線は、C-14 が放出する β 線の約 4.5 倍のエネルギーを持

ち、ESCR で測定可能な全ての測定領域において、C-14 より高い効率で測定することが可能であるため、この方法が適用可能である。ただし、この条件で求められる C1-36 の放射能は、実際より 20%程度高めの結果が得られる。

8.3 C1-36 放射能濃度

測定試料の全計数率からバックグラウンドの計数率を差引き、正味の計数率 n (cpm) 及び標準偏差 Δn を次式により求める。

$$n \pm \Delta n = \left(\frac{N_s}{T_s} - \frac{N_b}{T_b} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{N_s}{T_s^2} + \frac{N_b}{T_b^2} \right)}$$

ここに $n \pm \Delta n$: 測定試料の正味の計数率 (cpm)

N_s : 試料の計数値 (counts)

T_s : 試料の測定時間 (分)

N_b : バックグラウンドの計数値 (counts)

T_b : バックグラウンドの測定時間 (分)

次に、得られた測定試料の正味計数率により、試料に含まれる C1-36 放射能濃度 C (Bq/g) を次式により求める。

$$C \pm \Delta C = \frac{n \pm \Delta n}{6 \times 10^{-7} \times E_{Cl} \times Y_{Cl} \times V_s \times \rho \times I \times B}$$

ここに $C \pm \Delta C$: C1-36 放射能濃度 (Bq/g)

$n \pm \Delta n$: 測定試料の正味計数率 (cpm)

E_{Cl} : C1-36 計数効率 (%)

Y_{Cl} : 塩素の化学回収率 (%)

V_s : 試料量 (ml)

ρ : 密度 (g/ml) 【6.1(2)で求めた密度】

I : C1-36 β 線放出率 (%) : 98.1% (注 31)

B : LSC 測定用試料調製時の試料分取率 (%) = $\left(\frac{M_{VI}}{Y_{VI}} \right) \times 100$

M_{VI} : 液体シンチレーションカウンタ測定用量 (g)

Y_{VI} : 塩化銀沈殿溶解液量 (g)

注 31： 各測定機器において、C1-36 標準線源以外の線源を使用して計数効率を求めた場合には、C1-36 の β 線放出率(98.1%)を考慮して補正する必要がある。

C1-36 の標準線源を用いて校正された測定器を用いた場合は $I=100\%$ とする。

8.4 検出限界

検出限界 DL (Bq/g) は次式により得られる。

$$d = \frac{3}{2} \left\{ \frac{3}{T_s} + \sqrt{\left(\frac{3}{T_s}\right)^2 + 4 \times \frac{Nb}{T_b} \left(\frac{1}{T_s} + \frac{1}{T_b}\right)} \right\}$$

$$DL = \frac{d}{6 \times 10^{-7} \times E_{Cl} \times Y_{Cl} \times V_s \times \rho \times I \times B}$$

ここに	d	: 検出器の検出限界値 (cpm)
	T_s	: 試料の測定時間 (分)
	Nb	: バックグラウンドの計数値 (counts)
	T_b	: バックグラウンドの測定時間 (分)
	E_{Cl}	: C1-36 計数効率 (%)
	Y_{Cl}	: 塩素の化学回収率 (%)
	V_s	: 試料量 (ml)
	ρ	: 密度 (g/ml) 【6.1(2)で求めた密度】
	I	: C1-36 β 線放出率 (%) : 98.1% (注 32)
	B	: LSC 測定用試料調製時の試料分取率 (%) = $\left(\frac{M_{VI}}{Y_{VI}}\right) \times 100$
	M_{VI}	: 液体シンチレーションカウンタ測定用量 (g)
	Y_{VI}	: 塩化銀沈殿溶解液量 (g)

注 32： 各測定機器において、C1-36 標準線源以外の線源を使用して計数効率を求めた場合には、C1-36 の β 線放出率(98.1%)を考慮して補正する必要がある。

C1-36 の標準線源を用いて校正された測定器を用いた場合は $I=100\%$ とする。

9. 分析フロー

図 9-1 に Cl-36 の分析フローを示す。

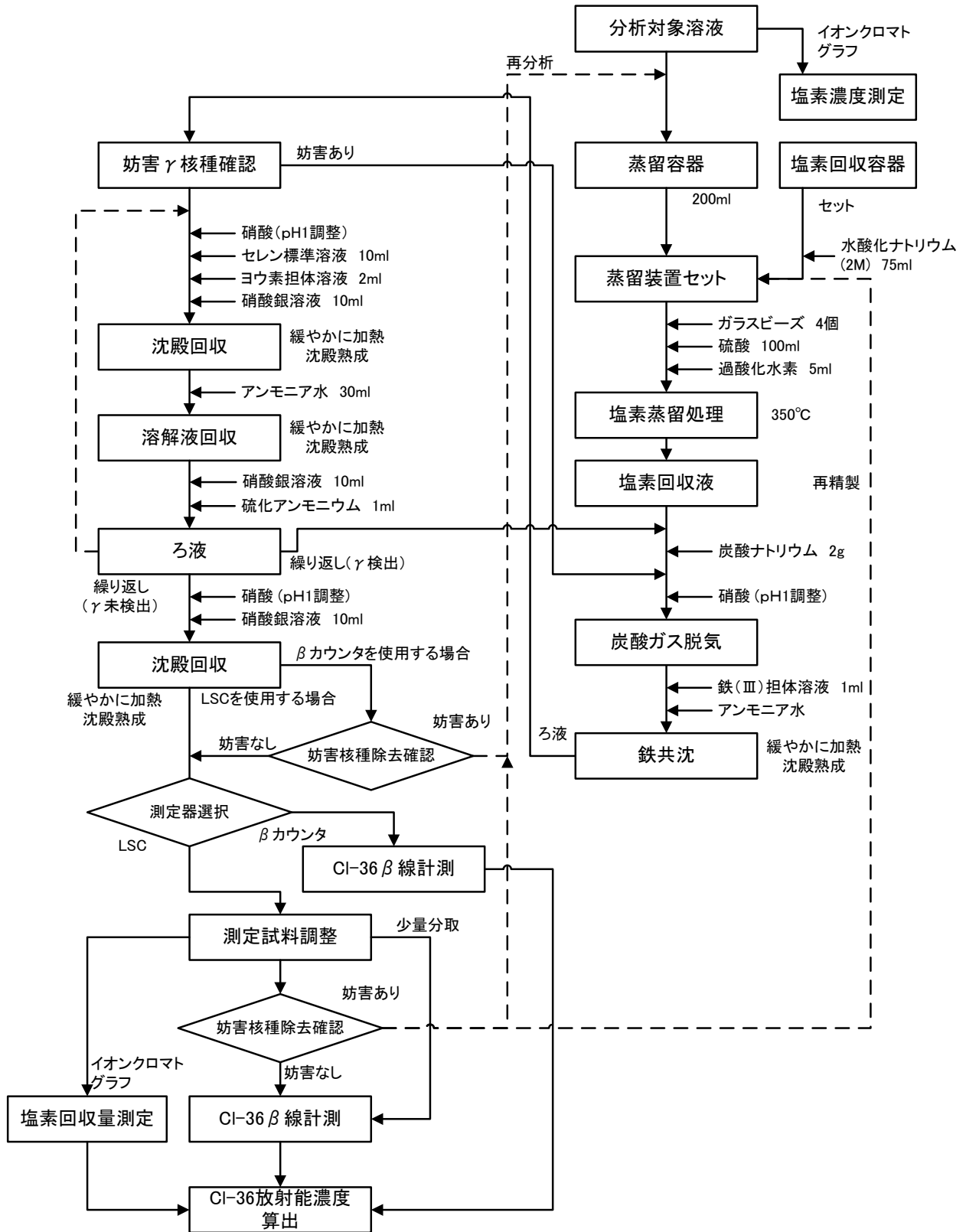


図 9-1 Cl-36 分析フロー

10. 記録の保存

分析により得られた C1-36 放射能濃度の妥当性を説明するために必要と考えられる記録項目とその内容の例を以下に示す。

以下の記録は分析結果とともに保存する。

10.1 分析対象試料に関する記録

分析対象とした試料がどのような性状であるかを明確にするため、対象試料に関する情報を記録する。

10.1.1 試料採取に関する記録

①試料名称 : 分析対象試料が採取された目的や場所などが識別できる情報を含めた記録とする。

②試料採取日時 : 放射能減衰補正の起点日とすることを考慮した記録とする。

10.1.2 試料の性状に関する記録

必要に応じて試料の特徴を示す外観を記録する。

10.2 化学回収率補正に関する記録

C1-36 の分離・精製操作では、試料中に含まれる C1-36 を様々な形態を経て精製し、その化学回収率を求める必要がある。その過程において、C1-36 の化学回収率を適切に補正していることを示すために必要となる記録を取得する。

10.2.1 分析試料中の塩素量の算出に関する記録

C1-36 化学回収率補正の基点となる分離精製前の試料中塩素量を決定するまでの過程の処理操作の記録を保存する。各処理操作において実施した試料、及び標準溶液の希釈操作については、使用した計量器や段階的に実施した希釈操作に関する情報を記録する。

①塩素量測定法 : 試料中の塩素量（濃度）の測定には、イオンクロマトグラフィー、吸光光度法など複数の測定方法が選択できることから、何れの方法を採用したかを記録する。

- ②装置校正情報 : 塩素量（濃度）を求めるために用いた装置の校正（検量線法、標準添加法）に関する情報を記録する。なお、検量線を作成する際に使用した標準物質の仕様、検量線標準試料系列の点数、及び標準試料系列を調製した際の希釈操作に用いた容量容器、分取量も記録する。
- ③分析供試量 : C1-36 分析に使用した分析供試量の計量方法と試料量を記録する。
- ④塩素量算出記録 : ①及び③より求めた C1-36 放射化学分析試料中の塩素量(mg)算出に係わる計算過程を記録する。
- ⑤塩素担体添加量 : ④により求めた塩素量が 20mg に満たずに塩素担体を添加した場合は、その担体添加量を記録する。

10.2.2 C1-36 分離精製処理方法の記録

C1-36 の分離精製を実施した際の処理操作の選択や、処理操作の繰り返し実施回数及び繰り返し操作時の省略の有無などを記録する。この記録には、分析フロー（図 9-1 など）を用いて、分析供試量より C1-36 の放射線測定までに実施した処理操作を追記する方式とすることが合理的である。

10.2.3 妨害核種除去の確認実績の記録

C1-36 の β 線測定用試料を精製するプロセスにおいて、 γ 線放出核種が除去されていることの確認、C1-36 以外の β 線放出核種が除去されていることの確認方法とその結果を記録する。

- ①使用測定器 : 妨害核種が除去されていることを確認するために使用した放射線測定器の機種名、測定時間、測定日時を記録する。
- ②判定結果 : γ 線放出核種、C1-36 以外の β 線放出核種が除去されていることを確認した結果を記録する。その際に使用した放射線測定器、妨害核種除去の確認方法なども記録する。

10.2.4 塩素回収量測定に関する記録

C1-36 が放出する β 線の測定に用いた試料中に回収された塩素量を求める過程で実施した処理操作を記録する。各処理操作において実施した試料、及び標準溶液の希釈操作については、使用した計量器や段階的に実施した希釈操作に関する情報を記録する。

ここで保存する記録は 10.2.1 と同様の①～⑤の記録とする。

10.3 放射線測定に関する記録

C1-36 の β 線測定に使用した放射線測定器などに関する条件を記録する。

10.3.1 放射線測定器とその校正に関する記録

- ①使用測定器 : C1-36 の β 線測定に使用した放射線測定器の機種名を記録する。
- ②測定器校正方法 : C1-36 の β 線測定を実施した放射線測定器の校正方法を記録する。
- ③校正日 : 使用した放射線測定器の校正を実施した時期を記録する。

10.3.2 分析試料の C1-36 β 線測定に関する記録

- ①C1-36 測定方法 : C1-36 の β 線測定に適用した測定方法を記録する。
- ②測定日時 : C1-36 の β 線測定を実施した測定日時を記録する。
- ③試料の測定時間 : C1-36 の β 線測定を実施した測定時間を記録する。
- ④計数効率 : 測定試料の C1-36 放射能濃度を求めるために使用した計数効率を記録する。

10.4 放射能濃度計算記録

分析結果として報告する放射能濃度の算出方法及びその算出に使用した全ての数値に対して、その根拠を示すデータを記録する。

塩素蒸留回収装置の例

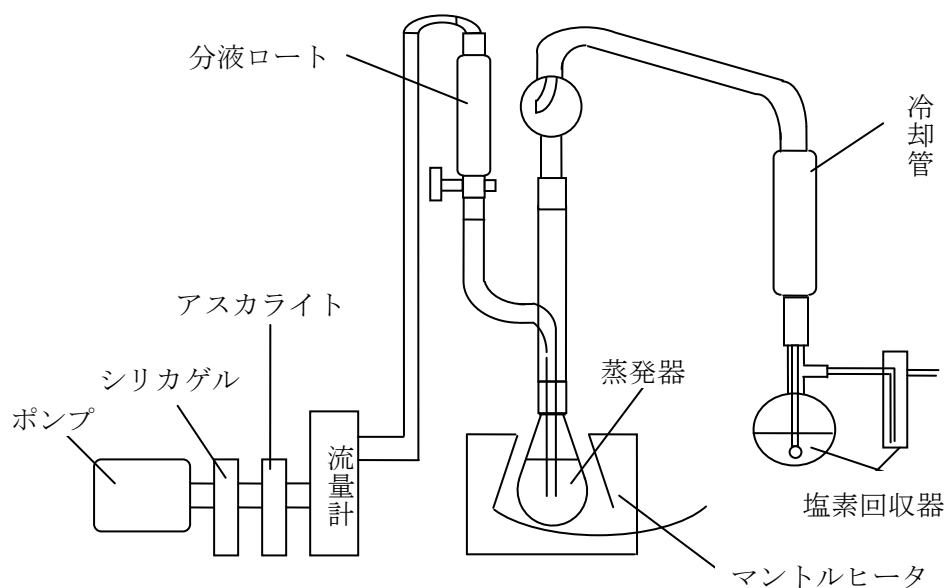
1. はじめに

PWR 液体試料中の Cl-36 を分析するためには、塩素蒸留回収装置が必要になる。この資料は、市販の実験器具類を組み合わせることで蒸留装置を組み上げることを前提に、基本構成を記載したものである。各機器の構成要素について仕様を記載しているが、装置を組み上げる際には入手可能なもので代用し、作業場所に適した装置とすること。

また、三菱重工製「揮散回収装置」の「よう素回収ユニット」を使用することで、この分析法で指定する塩素蒸留回収装置とすることが可能である。

2. 塩素蒸留回収装置の構成

塩素蒸留回収装置は、分析対象試料に分析試薬を添加し、加熱蒸留することを目的としている。キャリアーガスには精製空気を用い、試料を加熱する蒸発器（反応槽）、これを加熱するヒータ、蒸留回収した塩素をアルカリ溶液でバブリング回収する塩素回収器から構成される。図－添 1 に、装置外観イメージ図を示す。



図－添 1 塩素蒸留回収装置イメージ

3. 装置構成器具リスト

- ①ナス型フラスコ (1L SPC : 29) : 蒸発器として使用
- ②共通摺合せ径違い管 (縮小用) (メス上部 : 24/40 オス下部 : 29/42)
- ③共通摺合せ連結管二又導入管付 (上部 : 19/38 側部 : 19/38 下部 : 24/40)
- ④共通摺合せ分液ロート 円筒形 目盛付 PTFE コック付 (100ml 栓 : 15/25 下部 : 19/38 コック : 16)
- ⑤共通摺合せ排気管 (規格 曲管 90 度 15/25 吸引口外径 (mm) 8Φ)
- ⑥タイゴンチューブ (内径 6.35mmΦ 外径 9.53mmΦ 肉厚 1.59mm)
- ⑦流量計 : 50ml/min 程度の流量で調整可能なもの。
- ⑧アスカライト、シリカゲル円筒
- ⑨エアーポンプ : 50ml/min 以上の流量が供給可能なもの。
- ⑩トラップ球傾斜型 (上部 : 19 側部 : 19)
- ⑪共通摺合せ冷却管 (蛇管) (外套管長 : 200 上部 : 19/38 下部 : 19/38)
- ⑫共通摺合せ径違い管 (拡大用) (メス上部 : 19/38 オス下部 : 15/25)
- ⑬共通摺合せ排気管 中間付き (上部 : 15/25 下部 : 24/40 ゴム止め (mm) 8Φ)
- ⑭共通摺合せナス型フラスコ (500ml 24/40)
- ⑮PP 製異径チューブコネクター (型式 E-S)
- ⑯タイゴンチューブ (内径 3.97mmΦ 外径 5.56mmΦ 肉厚 1.59mm)
- ⑰小型バブラー吸収管 (20ml)
- ⑱吸収管立て (Φ19mm)
- ⑲ケミカルジャッキ
- ⑳マントルヒータ : 350°Cでの温度制御が可能なもの。(最高使用温度 : 450°C以上のもの)