

放射能測定法シリーズ

**No.9**

**トリチウム分析法**

**改訂案**



# 目 次

第 1 章 序 論	1
第 2 章 水試料	4
2.1 試料採取	4
2.1.1 採取地点及び採取頻度	4
2.1.2 試料採取時の注意点	4
2.2 試料水の精製	5
2.2.1 常圧蒸留法	5
2.2.2 減圧蒸留法	6
2.3 トリチウムの電解濃縮	10
2.3.1 金属電極による電解濃縮	11
2.3.2 固体高分子電解質 (SPE) による電解濃縮	19
第 3 章 大気試料	23
3.1 試料採取	23
3.1.1 採取地点及び採取頻度	23
3.1.2 試料採取時の注意点	24
3.2 試料採取法	25
3.2.1 モレキュラーシーブを用いる方法	25
3.2.2 シリカゲルを用いる方法	27
3.2.3 除湿機を用いる方法	28
3.2.4 パッシブ法	29
3.3 試料水の精製	30
3.3.1 常圧蒸留法	30
3.3.2 減圧蒸留法	30
第 4 章 生物試料	40
4.1 試料採取	40
4.1.1 採取地点及び採取頻度	40
4.1.2 試料採取時の注意点	40
4.2 真空凍結乾燥法による組織自由水の回収	42
4.3 燃焼生成水の回収	43
4.3.1 燃焼法	43
4.3.2 迅速燃焼法	46
4.4 試料水の精製	49
4.4.1 湿式分解 (還流)	49
4.4.2 還流済み試料の蒸留	50

第 5 章 測定条件の設定及び校正	54
5.1 クエンチング補正曲線作成用標準試料の調製	54
5.1.1 調製方法	54
5.2 バックグラウンド試料の調製	55
5.3 測定条件の設定	58
5.3.1 性能指数 (FOM) に基づく測定条件の設定	58
5.3.2 外部標準線源を用いたクエンチングの指標値測定条件の設定	62
5.4 校正-クエンチング補正曲線の作成	64
第 6 章 測定	66
6.1 測定試料の調製	66
6.2 測定	70
6.2.1 試料の測定	70
6.2.2 測定上の注意点	70
6.2.3 データの棄却検定	71
6.2.4 放射能濃度の計算	72
6.2.5 不確かさ	76
6.2.6 検出下限値	76
第 7 章 品質保証	78
7.1 内部精度管理	78
7.1.1 トレーサビリティの確保	78
7.1.2 日常点検	78
7.2 外部精度管理	80
7.2.1 試験所間比較	80
7.2.2 技能試験	80
解 説	81
解説 A トリチウムの電解濃縮	83
解説 B 絶対湿度の算出	88
解説 C 生物試料の真空凍結乾燥処理に関する検討	90
解説 D 市販乳化シンチレータ及び測定容器に関する調査結果及び検討結果	92
解説 E データの棄却検定方法	97
解説 F 放射能濃度の計算例	103
解説 G トリチウム分析における不確かさの評価	108
解説 H 検出下限値の計算例	122
参 考	139
参考 A イオン交換樹脂による水試料の精製法の検討	141
参考 B バブリング法及び冷却凝集法を用いた大気中トリチウム採取方法	145

参考 C 非交換型 OBT の分析手順	149
参考 D $^3\text{He}$ 質量分析によるトリチウムの定量	156
付 録	159
付録 A トリチウムの核データ	161
付録 B 用語の解説	162
付録 C 分析フロー	164
【参考文献】	167



## 第 1 章 序 論

トリチウムは、半減期 12.32 年、 $\beta$  線の最大エネルギー 18.6 keV<sup>1</sup>の純  $\beta$  線放出核種であり、その発生源<sup>2</sup>は、一次宇宙線から生成した二次宇宙線と大気上層の窒素や酸素との核反応 ( $^{14}\text{N}+n\rightarrow^3\text{H}+^{12}\text{C}$  など) により生成する自然起源と、大気圏内核実験や原子力施設 (原子力発電所や再処理施設) から環境中に放出される人工起源に大別される。地殻中でのウラン等の自発核分裂やリチウムからの生成もあげられるが、大気中での生成量に比べれば無視できる量である<sup>2,3</sup>。大気中で生成されるトリチウムの年間生成量は 72 PBq (P (ペタ) = $10^{15}$ ) と推定されており<sup>4</sup>、そのほとんどが酸化されてトリチウム水 (HTO: 水素原子 1 個がトリチウム (T) に置換) の形態となり、大気中水分、雨水、陸水、海水などの水循環に取り込まれる<sup>5</sup>。トリチウム水以外の化学形態としてガス状のトリチウム (HT、 $\text{CH}_3\text{T}$ ) や生物試料にトリチウムが取り込まれた組織自由水トリチウム (Tissue Free Water Tritium; TFWT) もしくは有機結合型トリチウム (Organically Bound Tritium; OBT) があげられる。さらに、有機結合型トリチウムには、酸素原子や窒素原子などと結合し容易に水素と交換する交換型と、炭素鎖にトリチウムが結合し交換されにくい非交換型に分類される。

トリチウムは人体の主要構成元素の一つである水素の同位体であるため、代謝挙動が異なる摂取時のトリチウムの化学形<sup>6</sup>が被ばく線量評価上重要となる。呼吸(吸入)、皮膚(吸収)、飲食物(摂取)の三つの経路を通じてトリチウムが体内に取り込まれる場合、呼吸及び皮膚経路では大気中水分及び水素ガスが、飲食物では水と有機形のトリチウムがそれぞれ考慮すべき化学形となる。また、農畜産物、水産物を含む環境生態系におけるトリチウムの挙動に関する知見も必要になる。

本分析法は、原子力発電所、核燃料再処理工場等の原子力施設周辺における環境モニタリングのためのトリチウム分析法として昭和 52 年に初版が制定され、大気及び生物試料の詳細な分析方法並びに技術の進歩に伴う内容を追加して記載し、平成 14 年に第 2 版として改訂された。

第 2 版の改訂から 20 年近くが経過し、その間に東日本大震災に伴う東京電力(株)福島第一原子力発電所事故 (以下「1F 事故」という。) が起こり、それに伴い環境中に大量の人工放射性

<sup>1</sup> ENSDF (Evaluated Nuclear Structure Data File、核構造・崩壊データファイル) より

<sup>2</sup> 宇田 達彦, 田中 将裕: 小特集 施設起源トリチウムの移行モデルと環境トリチウム分布. 2. 環境トリチウムの現状と分布. 2.1 大気中トリチウム濃度の変遷と化学形態別測定, *J. Plasma Fusion Res.*, **85(7)**, 423-425 (2009).

<sup>3</sup> IRSN (Institute de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire、フランス放射線防護原子力安全研究所) ; Radionuclide sheet : Tritium and the environment(2010).

<sup>4</sup> UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation、原子放射線の影響に関する国連科学委員会): *Sources and Effects of Ionizing Radiation*, UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes, Volume I: Sources, Annex A: Dose assessment methodologies(2000).

<sup>5</sup> 柿内 秀樹, 小特集 トリチウム分離・濃縮技術. 4. 環境分析のためのトリチウム電解濃縮, *J. Plasma Fusion Res.*, **92(1)**, 26-30(2016).

<sup>6</sup> UNSCEAR: *Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation*, UNSCEAR 2016 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes, Annex C : Biological effects of selected internal emitters—Tritium(2016).

核種が放出された。1F 事故に伴い発生している人工放射性核種で汚染された水の処理には、多核種除去設備（Advanced Liquid Process System；以下「ALPS」という。）が用いられ、放射性セシウムを含む 62 核種の除去を行っている<sup>7</sup>。しかしながら、ALPS ではトリチウムを除去することができないため、トリチウムを含んだ ALPS 処理水（ALPS でトリチウム以外の放射性核種の規制基準を満たすまで浄化処理した水）が年々増加している中、令和 3 年に ALPS 処理水の海洋放出が閣議決定されたこともあり、トリチウムに対する関心が高まっている。

このような状況下において、ALPS 処理水の処分に関する基本方針<sup>8</sup>にあるとおり、トリチウム分析及びその分析結果には、分析機関間の相互比較分析による分析能力の信頼性の確保及び最大限高めた客観性、透明性が求められる。『併せて、1F 事故後に制定された原子力災害対策指針<sup>9</sup>及びその補足参考資料<sup>10</sup>に記載されている原子力施設周辺の環境試料中のトリチウム濃度の測定が実現できることも求められる。』

これらを踏まえて、本改訂にあたっては、分析機関間の相互比較分析等の技能試験<sup>11</sup>に求められる不確かさの記載、国外では一般的と考えられる ISO 11929<sup>12</sup>に基づいた検出下限値等の算出等の内容を追加した。なお、非交換型 OBT は、体外への排泄速度がその他の化学形のトリチウムと異なり、線量評価を行う上で区別して評価することもあり得るので、その分析法とともにクロスチェック結果を参考資料として掲載した。また、作業の流れや全体像を把握できるように、分析方法のフローを付録にまとめた。

最後に、トリチウム分析に限ったことではないが、分析・測定を行う目的に応じて、適切な方法を選択する必要がある。本分析法は、やみくもに精度の高い分析・測定を要求しているものではない。また、日々新しい技術が検討されていく中で開発された、より信頼性が高く、より適切な方法を否定するものではない。目的達成に必要な方法を合理的に選択すれば良く、そのために必要な技術的な手順を記述している。方法選択の一助となるように、いくつかの分析・測定方法の組み合わせで得られる検出可能レベルを次頁に示すので、参考にされたい。

<sup>7</sup> 経済産業省 (Ministry of Economy, Trade and Industry): ALPS 処理水の処分  
[https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/hairo\\_osensui/alps.html](https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/hairo_osensui/alps.html)

<sup>8</sup> 廃炉・汚染水・処理水対策関係閣僚等会議：東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所における多核種除去設備等処理水の処分に関する基本方針, 2021  
[https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/hairo\\_osensui/alps\\_policy.pdf](https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/hairo_osensui/alps_policy.pdf)

<sup>9</sup> 原子力規制委員会：原子力災害対策指針(令和 4 年 4 月 6 日一部改正)

<sup>10</sup> 原子力規制庁監視情報課：平常時モニタリングについて(原子力災害対策指針補足参考資料)(令和 3 年 12 月 21 日改訂)

<sup>11</sup> JIS Q 17043:2011「適合性評価-技能試験に対する一般要求事項」において、試験所間比較による、事前に決めた基準に照らしての参加者のパフォーマンスの評価を技能試験と定義している。

<sup>12</sup> ISO 11929-4:2022, Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the coverage interval) for measurements of ionizing radiation — Fundamentals and application — Part 4: Guidelines to applications. ISO 11929-4:2022 (2022)

表 1.1 水試料のトリチウム検出可能レベル

測定容器	測定時間 (分)	検出可能レベル (Bq/L) ※1-※3	
		蒸留法	電解濃縮法※4
20 mL ガラスバイアル	100	10	2
	500	5	0.8
	1000	3	0.6
100 mL フッ素樹脂製バイアル	100	1	0.2
	500	0.5	0.08
	1000	0.3	0.05

※1 水試料と乳化シンチレータの混合比は 1 : 1 とする。

※2 液体シンチレーションカウンタの計数効率率は 25 % とする。

※3 各容器のバックグラウンド計数率は、20 mL ガラスバイアルが 20 cpm (カウント毎分)、100 mL フッ素樹脂製バイアルが 4 cpm とする。

※4 電解濃縮のトリチウム濃縮率は 6 とする。

表 1.2 大気試料のトリチウム検出可能レベル

対象	大気導入量 (m <sup>3</sup> )	測定時間 (分)	検出可能レベル (mBq/m <sup>3</sup> ) ※1-※3
水蒸気状 トリチウム (HTO) ※4	10	100	20
		500	7
		1000	5
ガス状 トリチウム (HT) ※5	10	100	9
		500	4
		1000	3

※1 測定容器は 100 mL フッ素樹脂製バイアル、回収した水試料と乳化シンチレータの混合比は 1 : 1 とする。

※2 液体シンチレーションカウンタの計数効率率は 25 % とする。

※3 100 mL フッ素樹脂製バイアルのバックグラウンド計数率は 4 cpm とする。

※4 温度は 25 °C、相対湿度は 70 %、絶対湿度は 16 g/m<sup>3</sup> とする。

※5 捕集量は無トリチウム水素ガス担体を含めて 80 g、酸化効率率は 90 % とする。

表 1.3 生物試料のトリチウム検出可能レベル

対象	測定時間 (分)	検出可能レベル (Bq/L) ※1-※3	検出可能レベル (Bq/kg 生) ※1-※4
組織自由水 トリチウム (TFWT)	100	1	0.8
	500	0.5	0.3
	1000	0.3	0.2
有機結合型 トリチウム (OBT)	100	1	0.1
	500	0.5	0.06
	1000	0.3	0.04

※1 測定容器は 100 mL フッ素樹脂製バイアル、回収した水試料と乳化シンチレータの混合比は 1 : 1 とする。

※2 液体シンチレーションカウンタの計数効率率は 25 % とする。

※3 100 mL フッ素樹脂製バイアルのバックグラウンド計数率は 4 cpm とする。

※4 燃焼供試量は 140 g、回収水分量は 75 mL、水分率は 75 % とする。

## 第 2 章 水試料

水試料は、陸水(河川、湖沼池水)、飲料水(都市上水、簡易水道、地下水)、海水及び降水を対象とする。蒸留による精製を行って測定用試料水とする。

### 2.1 試料採取

水試料の採取方法は、放射能測定法シリーズ No. 16「環境試料採取法」を参照する。

#### 2.1.1 採取地点及び採取頻度<sup>13</sup>

##### (1) 採取地点

試料の採取地点は、測定の目的に合わせて設定するのが原則である。原子力施設周辺の環境モニタリングの観点から試料の採取地点を決定する際は、施設周辺の環境条件等を考慮することが望ましい。この場合、特に考慮することは、施設周辺で供給されている飲料水の原水を採り忘れることのないようにすることである。また、バックグラウンドデータとなりうる比較対照地点を設定しておくことでデータ評価時の参考になる。

##### (2) 採取頻度

試料の採取頻度は、陸水、飲料水、海水については、年 2~4 回とする。ただし、飲料水の原水がトリチウムによって汚染される可能性のある場合は月 1 回程度とする。降水は降雨毎に採取し、1 か月分まとめて測定試料とする。

#### 2.1.2 試料採取時の注意点

##### (1) 採取量

採取試料量は、分析法、分析工程での損失、再分析等の保存用等を考慮し、0.5 L~2 L 程度採取する。電解濃縮を行う場合は、2 L 程度が必要である。

##### (2) 試料の処理方法

採取した試料は必要に応じ、沈降法またはろ過(ろ紙 5 種 C)して浮遊物を除去する。酸は添加しない。

##### (3) 試料の保存

採取した試料は、蒸発や大気中の水蒸気の混入等がないように、試料容器(ガラス瓶、プラスチック容器<sup>14</sup>等)に密栓して保存することが望ましい。

<sup>13</sup> 記載内容は一例である。モニタリング計画の立案にあたっては、原子力災害対策指針及び補足参考資料「平常時モニタリングについて」及び「緊急時モニタリングについて」を参照する。

<sup>14</sup> トリチウム線源を取り扱う現場や、核反応でトリチウムが発生する作業現場においては、トリチウム濃度が高い大気水蒸気の侵入を防ぐために、ガラス容器相当の十分な密閉度のあるプラスチック容器に保存する必要がある。

#### (4) 試料に関する記録

必要に応じ、下記の事項を記録し、保存する。

採取機関名、採取者名、試料名、試料番号、採取日時、採取場所、採取状況、採取方法、採取量、採取日の天候、水温、pH 等

#### (5) 試料の汚染防止対策

外国製夜光時計から漏洩するトリチウムにより試料水が汚染したとの報告<sup>15</sup>があり、注意する必要がある。また、環境試料中のトリチウム濃度は極めて低く、原子力施設内の作業環境の試料はかなり高濃度であるのが普通である。このため、極端にレベルの異なった試料が共存する場合には低濃度試料が汚染されないように、密封して保管し、保管場所を分ける等の措置を講ずることが望ましい。

## 2.2 試料水の精製

低レベルのトリチウム濃度を精度よく把握するためには、トリチウム以外の放射性核種、塩類等を除去する必要がある。一般に、試料の精製には、常圧蒸留法、減圧蒸留法が用いられている。減圧蒸留は常圧蒸留に比べて、蒸留速度が速い。水試料 100 mL を蒸留するのに、減圧蒸留は約 1 時間、常圧蒸留は 5 時間～6 時間かかる。

蒸留の目的は、以下のとおりである。

- ・ 計測時の妨害を最小にするための脱塩処理
- ・ トリチウム以外の放射性核種との分離
- ・ 夾雑有機物との分離

なお、「2.3.1 金属電極による電解濃縮」に記載の電解濃縮の前後においても、蒸留を必要とするが、電解前の蒸留には上記の目的のほか、試料間の電解条件を一定に維持するための脱塩処理、電解後の蒸留には添加電解質の除去の目的がある。

### 2.2.1 常圧蒸留法

常圧蒸留法では、次の理化学器材及び試薬が必要である。蒸留装置の外観を図 2.1 に示す。

#### (1) 理科学器材

- ・ ナス型フラスコ (100 mL)
- ・ 蒸留水受け (コック及び 100 mL 目盛り付き)
- ・ 冷却管 (リービッヒ型)
- ・ 連結管
- ・ マントルヒータ (100 W)
- ・ 電圧調整器 (マントルヒータに組み込まれている場合は不要である。)
- ・ 電気伝導率計

<sup>15</sup> 徳山秀樹ら：夜光時計から漏洩した水蒸気状トリチウムの水への移行, *RADIOISOTOPES*, 47, 560-562 (1998)

## (2) 試薬

- ・ 過酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) : 顆粒状 (純度 95 %以上)
- ・ 過マンガン酸カリウム ( $\text{KMnO}_4$ ) : JIS 試薬特級
- ・ 硝酸銀溶液 ( $\text{AgNO}_3$ ) : 硝酸銀 1 g を 0.1 mol/L 硝酸 100 mL に溶解する。
- ・ 電気伝導率標準液 (140 mS/m 程度)
- ・ 沸騰石
- ・ シリカゲル

## (3) 操作

- ① 試料水<sup>16</sup>をナス型フラスコ<sup>17</sup>に取り、供試量の 0.1 w/w%程度の過酸化ナトリウム及び過マンガン酸カリウムを加え<sup>18</sup>溶解する。また、突沸を防ぐため沸騰石を少々添加する。なお、ガラス器具は使用前に十分に乾燥しておくこと。
- ② 蒸留装置を組み立て、冷却水が流れていることを確認し、マントルヒータに通電し、温度を徐々に上げる。
- ③ 蒸留水は、ナス型フラスコに受け、試料が乾固するまで蒸留する<sup>19</sup>。この際、試料の突沸に注意<sup>20</sup>する。
- ④ 得られた蒸留水数 mL をビーカーに取り<sup>21</sup>、硝酸銀溶液を滴下し、白色沈殿 ( $\text{AgCl}$  等のハロゲン化銀) の生成の有無を確認する。白濁した場合には、得られた蒸留水を再度蒸留する。または、電気伝導率計を用いて電気伝導率を測定し、1 mS/m 程度以下 (市販の純水製造装置で造られる純水の電気伝導率と同程度) であることを確認する。
- ⑤ 得られた蒸留水は、直ちに測定試料を調製するか、時間を要する場合は試料容器 (ガラス瓶、プラスチック容器<sup>22</sup>等) に密栓して保存する<sup>23</sup>。

### 2.2.2 減圧蒸留法

減圧蒸留法では、次の理科学器材及び試薬が必要である。蒸留装置の外観を図 2.2 に示す。

#### (1) 理科学器材

- ・ ナス型フラスコ (1 L)
- ・ 丸底フラスコ (1 L)
- ・ 筒型蒸留管
- ・ ロータリーエバポレータ

<sup>16</sup> 試料水の量は測定試料に必要な量を考慮して決定する。

<sup>17</sup> フラスコ等のガラス器具は使用前に十分に乾燥しておくこと。この場合に限らず、トリチウム分析では水分が汚染の原因になるので、使用する器具は十分に乾燥させる。

<sup>18</sup> 過酸化ナトリウム及び過マンガン酸カリウムは、試料水中の有機物を分解するため供試量の 0.1w/w%程度を目安に添加する。なお、試料水中の有機物、塩の妨害がない場合は、無添加でもよい。

<sup>19</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{HTO}$  では沸点が違うため、必ず全量を回収すること。

<sup>20</sup> 激しく気泡が出始めた場合はマントルヒータの電圧を下げて突沸を防止する。

<sup>21</sup> 結露した水が試料に入らないように注意すること。

<sup>22</sup> トリチウム線源を取り扱う現場や、核反応でトリチウムが発生する作業現場においては、トリチウム濃度が高い大気水蒸気の侵入を防ぐために、ガラス容器相当の十分な密閉度のあるプラスチック容器に保存する必要がある。

<sup>23</sup> 外国製夜光時計から漏洩するトリチウムにより試料水が汚染したとの報告があり、試料採取時と同様、蒸留操作においても注意する必要がある。

- ・ ウォーターバス
  - ・ アスピレータ(または、ダイヤフラム型真空ポンプでもよい。)
  - ・ 電気伝導率計
- (2) 試薬
- ・ 過酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}_2$ )：顆粒状(純度 95 %以上)
  - ・ 過マンガン酸カリウム( $\text{KMnO}_4$ )：JIS 試薬特級
  - ・ 硝酸銀溶液( $\text{AgNO}_3$ )：硝酸銀 1 g を 0.1 mol/L 硝酸 100 mL に溶解する。
  - ・ 電気伝導率標準液(140 mS/m 程度)
- (3) 操作
- ① 試料水<sup>24</sup>をナス型フラスコ<sup>25</sup>に取り、供試量の 0.1 w/w%程度の過酸化ナトリウム及び過マンガン酸カリウム<sup>26</sup>を加え溶解する<sup>27</sup>。なお、ガラス器具は使用前に十分に乾燥しておくこと。
  - ② 蒸留装置を組み立て、冷却水が流れていることを確認し、ロータリーエバポレータのスイッチを入れ、毎分 60 回転程度でナス型フラスコを回転させる。
  - ③ アスピレータのスイッチを入れ、筒型蒸留管内が減圧状態であることを、真空コックを開き確認する。
  - ④ ウォーターバスのスイッチを入れ、水温を 55 °C程度に設定する。
  - ⑤ 蒸留水は、丸底フラスコに受け、試料が乾固するまで蒸留する。この際、試料の突沸に注意<sup>28</sup>する。
  - ⑥ 過マンガン酸カリウムの色が真空コックのまわりに付着していないことを確認後、真空コックを回し常圧状態にする。
  - ⑦ 得られた蒸留水数 mL をビーカーに取り、硝酸銀溶液を滴下し、白色沈殿( $\text{AgCl}$  等のハロゲン化銀)の生成の有無を確認する。白濁した場合には、得られた蒸留水を再度蒸留する。または、電気伝導率計を用いて電気伝導率を測定し、1 mS/m 程度以下(市販の純水製造装置で造られる純水の電気伝導率と同程度)であることを確認する<sup>29</sup>。
  - ⑧ 得られた蒸留水は、直ちに測定試料を調製するか、時間を要する場合は試料容器(ガラス瓶、プラスチック容器<sup>30</sup>等)に密栓して保存する<sup>31</sup>。

<sup>24</sup> 試料水の量は測定試料に必要な量を考慮して決定する。

<sup>25</sup> フラスコ等のガラス器具は使用前に十分に乾燥しておくこと。この場合に限らず、トリチウム分析では水分が汚染の原因になるので、使用する器具は十分に乾燥させる。

<sup>26</sup> 過酸化ナトリウム及び過マンガン酸カリウムは、供試量の 0.1 w/w%程度を目安に試料水中の有機物の分解等のため添加する。試料水中の有機物がない場合は、無添加でもよい。

<sup>27</sup> 沸騰石は加えてはならない。

<sup>28</sup> 激しく気泡が出始めた場合は、真空度を下げ、ナス型フラスコの高さを上げてウォーターバスの水との接触面積を小さくし、ナスフラスコの回転数を上げて突沸を防止する。

<sup>29</sup> 留出液に過マンガン酸カリウムによる着色が残っている場合には、再度、蒸留操作を行う。

<sup>30</sup> トリチウム線源を取り扱う現場や、核反応でトリチウムが発生する作業現場においては、トリチウム濃度が高い大気水蒸気の侵入を防ぐために、ガラス容器相当の十分な密閉度のあるプラスチック容器に保存する必要がある。

<sup>31</sup> 外国製夜光時計から漏洩するトリチウムにより試料水が汚染したとの報告があり、試料採取時と同様、蒸留操作においても注意する必要がある。

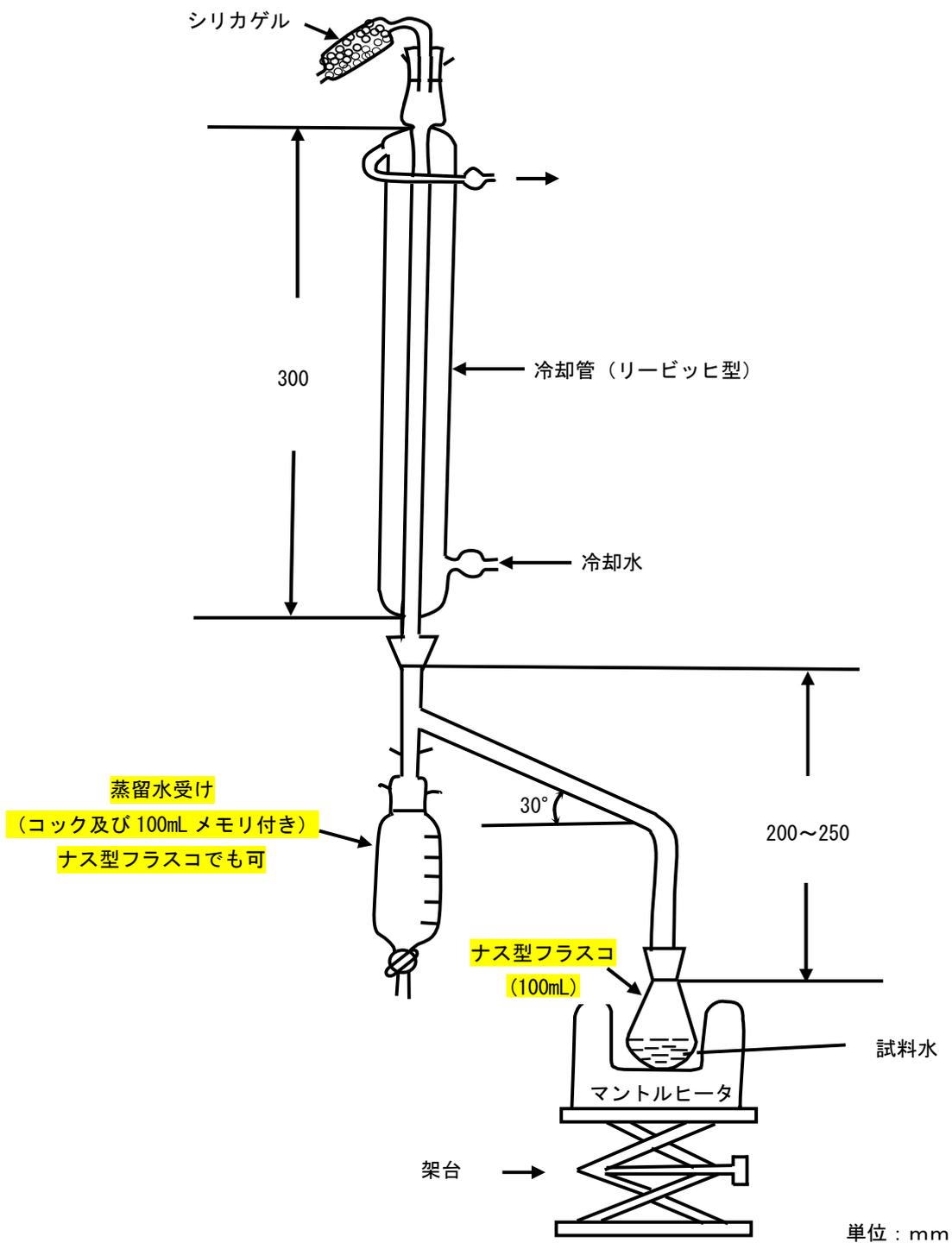


図 2.1 常圧蒸留装置の例<sup>32, 33</sup>

<sup>32</sup> 冷却管の上部口の部分にシリカゲルを充填したカラムをセットし、加圧状態を避け、外部から水蒸気が入らないようにする。

<sup>33</sup> ヒータの温度を上げすぎると蒸留水に過マンガン酸カリウムが混入し、紫色になることがある。枝管の保温等により温度管理を適切に行う。

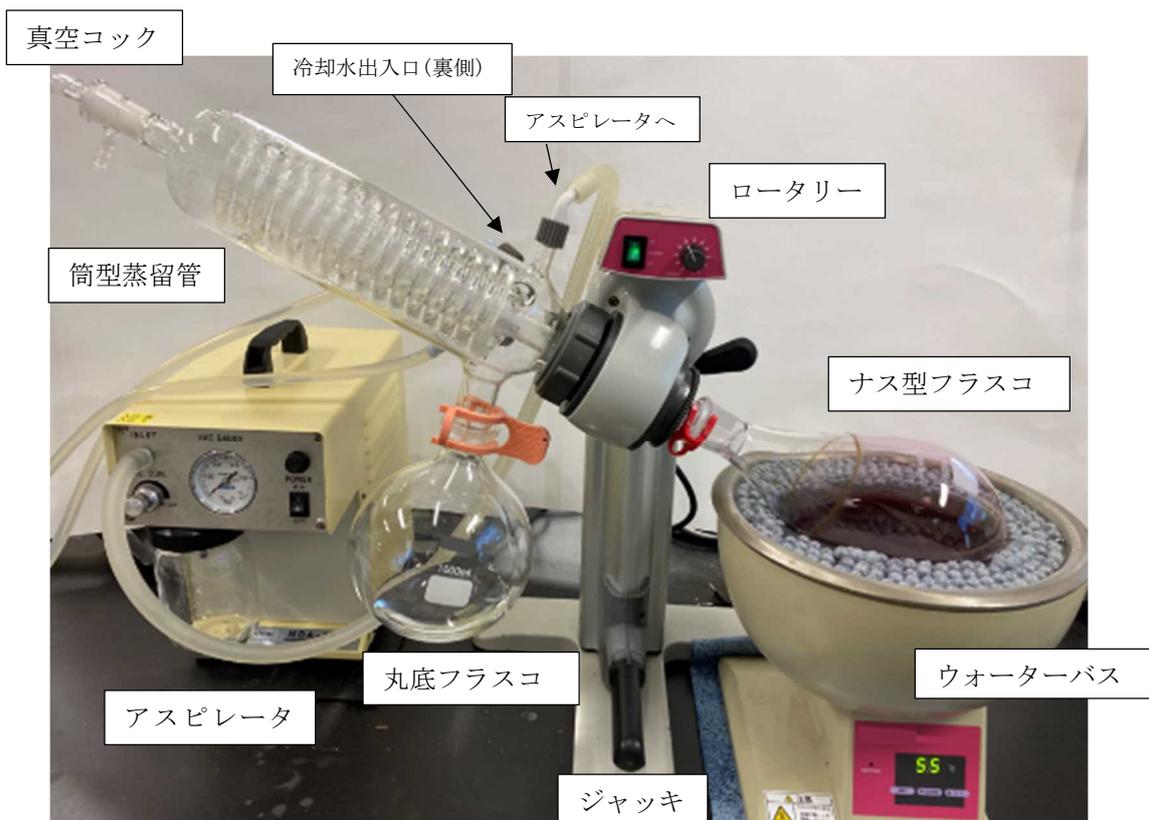
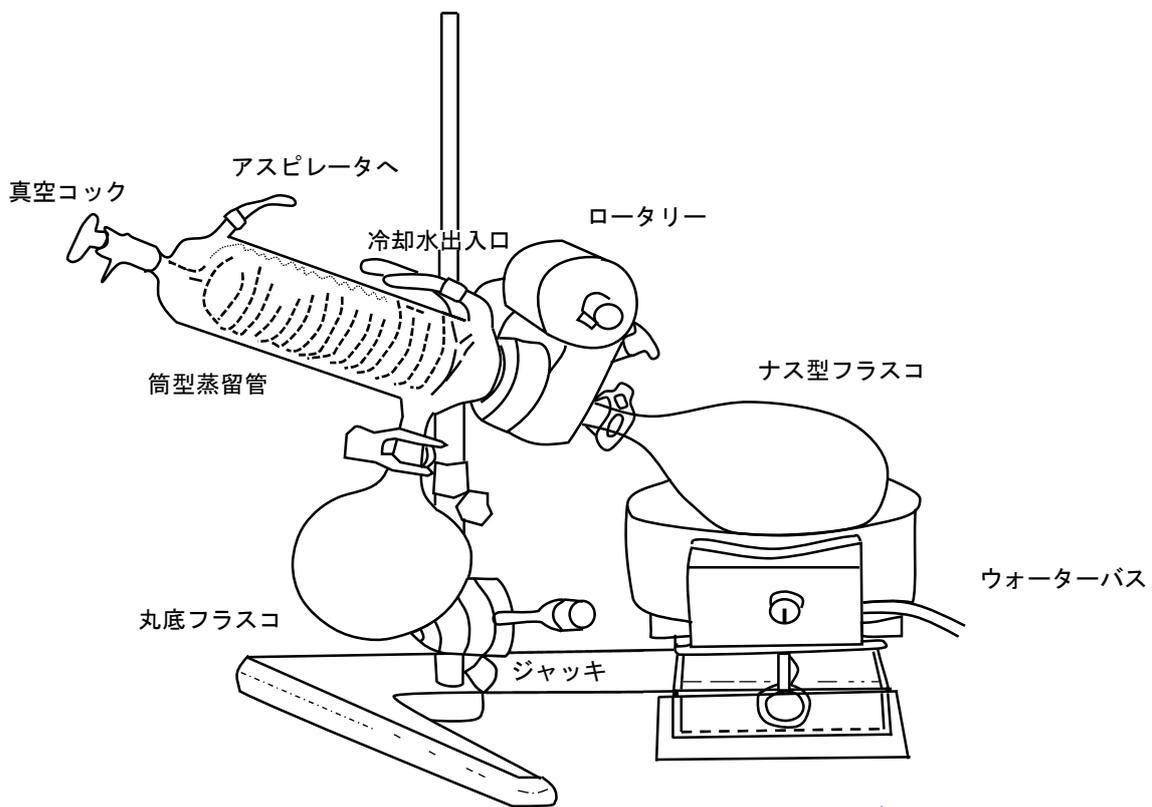


図 2.2 減圧蒸留装置の例

## 2.3 トリチウムの電解濃縮

現在の環境水のトリチウム濃度は非常に低く、低バックグラウンド用液体シンチレーションカウンタの検出下限値(1 Bq/L 程度)とほぼ同程度、もしくはそれ以下である。更に、海水はそれより 1 桁程度低いトリチウム濃度レベルである。このような試料を精度よく分析するには、トリチウムを濃縮する必要がある。水素同位体の濃縮法の中では、水を電気分解する方法(電解濃縮法)が設備及び操作とも比較的簡単であるため広く用いられている。調査の目的や目標となる検出下限値をよく考慮して、電解濃縮するかどうかを選ぶと良い。

電解濃縮は、主に、金属電極を用いてアルカリ水溶液を電解する方法と固体高分子電解質(Solid Polymer Electrolyte; SPE)を用いた方法がある。それぞれの方法の特徴は以下である。

### 【金属電極による電解濃縮】

- ・ トリチウム残留率は 0.7-0.8 程度 (500 mL から約 50 mL に濃縮した場合)。

#### [メリット]

- ・ 一度に複数の試料を濃縮できる。

#### [デメリット]

- ・ 水素ガスと酸素ガスが混合して発生するので、爆発の危険がある。
- ・ 流せる電流が小さいため、電解に時間がかかる。
- ・ 試料に電解質を加えるため、濃縮倍率に制限がある。更に、電解後の蒸留操作が必要となる。

### 【固体高分子電解質による電解濃縮】

- ・ トリチウム残留率は 0.6 程度 (1 L から約 70 mL に濃縮した場合)。

#### [メリット]

- ・ 試料に電解質を加えないので、理論上、無限に濃縮できる。更に、電解後に蒸留操作が省略可能である。
- ・ 水素ガスと酸素ガスが分かれて発生するので、爆発の危険が低い。
- ・ 流せる電流が大きいため、電解が速い。

#### [デメリット]

- ・ 一度に 1 試料ずつしか濃縮できない。
- ・ SPE が劣化した場合、メーカーによる交換が必要となる。
- ・ 電極に少量の試料が残存するので、試料間の相互汚染について注意が必要である。

### 2.3.1 金属電極による電解濃縮

分析試料を予め蒸留精製し、過酸化ナトリウムを加えてアルカリ電解溶液とする。この電解溶液中に鉄<sup>34</sup>(陰極)、ニッケル(陽極)を用いた金属電極を浸し、電解濃縮を行う。トリチウム濃縮率は、試料と同一条件で濃度既知のトリチウム水溶液を電解し、電解前後のトリチウム残留率(または回収率)と個々の試料の体積濃縮比(減容比)より算出する。

#### (1) 装置

- ・ 液体シンチレーションカウンタ(Liquid Scintillation Counter; LSC)
- ・ インキュベータ(恒温槽)

#### (2) 理科学器材

- ・ 減圧蒸留装置一式(2.2.2 減圧蒸留法を参照)
- ・ ガラス容器
- ・ 電子天秤(最小目盛り 0.0001 g 及び 0.01 g)
- ・ 定量ピペット
- ・ ピペットチップ
- ・ 電解セル一式(ガラス製セル及び金属電極を図 2.3 に示す。)
- ・ ヒーティングガン
- ・ ビニールテープ
- ・ 電解濃縮装置一式(水槽、クーリングユニット、固定用ホルダー、銅線、シリコンチューブ(排気用)、直流電源、積算電流計)(電解濃縮装置の構成例を図 2.4 に示す。)
- ・ ナス型フラスコ(100 mL)
- ・ 常圧蒸留装置一式(2.2.1 常圧蒸留法を参照)
- ・ 測定バイアル(フッ素樹脂製バイアル等)

#### (3) 試薬

- ・ 減圧蒸留に必要な試薬(2.2.2 減圧蒸留法を参照)
- ・ 常圧蒸留に必要な試薬(2.2.1 常圧蒸留法を参照)
- ・ トリチウム標準溶液(使用時点での濃度が 10 Bq/L 程度のもの)
- ・ 塩酸(10 mol/L、使用の都度調製する)
- ・ 水酸化ナトリウム
- ・ 純水
- ・ 沸騰石
- ・ 乳化シンチレータ
- ・ 無トリチウム水
- ・ 塩化鉛

<sup>34</sup> 陰極にニッケルの金属電極を使用してもよい。詳しくは解説 A を参照。

#### (4) 操作

##### 【トリチウム濃度既知試料の調製】<sup>35</sup>

- ① 洗浄・乾燥済みのガラス容器に過酸化ナトリウムを 2.53 g 加え、少量の純水で溶解する。
- ② ガラス容器にトリチウム標準溶液 10 g を加える。このとき、小数点以下 4 桁まで正確に秤量する。
- ③ ガラス容器を除いた質量が 505.00 g になるまでガラス容器に純水を加える。
- ④ 上記の操作を繰り返し、トリチウム濃度既知試料を 2 試料調製する。

##### 【分析試料の調製】

- ⑤ 分析試料約 600 g を減圧蒸留する (2.2.2 減圧蒸留法を参照)。
- ⑥ 洗浄・乾燥済みのガラス容器に過酸化ナトリウムを 2.53 g 加え、蒸留した試料水の一部で溶解する。
- ⑦ ガラス容器を除いた質量が 505.00 g になるまでガラス容器に試料水を加えて、電解用試料水を作製する。
- ⑧ 分析試料が複数の場合は、上記の操作を繰り返す。

##### 【電極のエッチング】

- ⑨ 金属電極を保管液 (アルカリ水溶液) から取り出し、水道水で十分に洗浄した後、10 mol/L 塩酸中に 1 分間浸し、表面を溶解する。
- ⑩ 水道水 (温水) で金属電極を手早く洗浄し、付着した塩酸を洗い落とす。
- ⑪ 純水で金属電極を洗浄する。
- ⑫ シリコン栓やガス排気孔に付着した水分をふき取る。
- ⑬ ヒーティングガン等で金属電極を乾燥させる。
- ⑭ 上記の操作を使用する金属電極の数だけ繰り返す。

##### 【電解液の調製】

- ⑮ 洗浄・乾燥済みのガラス製セルの質量 (W1) をはかる。
- ⑯ ガラス製セルに電解用試料水を 500.00 g 加え、この時の質量を W2 とする。
- ⑰ 洗浄・乾燥済みの金属電極をガラス製セルに差し込み、この時の質量を W3 とする。
- ⑱ シリコン栓をガラス製セルの口の部分に密着させ、その周りをビニールテープで巻き、ガスが漏れないようにする (図 2.5)。
- ⑲ 分析試料が複数の場合は、上記の操作を繰り返す。
- ⑳ 同様にして、トリチウム濃度既知試料についても、上記の操作を行う。

##### 【電解濃縮操作】

- ㉑ 4 °C ~ 5 °C 程度<sup>36</sup>に冷却<sup>37</sup>した水槽中に各電解セルを浸し、浮力により動かないよう固定する。各電極端子を銅線で直列につなぐ。

<sup>35</sup> 試料水を供試量 500.00g、測定供試量 50.00 g とした場合について記載した。供試量、測定供試量、試薬量、積算電流値については条件に応じて適宜変更する。

<sup>36</sup> 低い温度の方が蒸発損失を少なくできる。冷却水に不凍液を使用すれば、更に低温にできるが、試料水が凍らないように注意する。

<sup>37</sup> クーリングユニット (冷却水循環装置) は、水槽の大きさと電解反応で発生する総発熱量を考慮して、十分な冷却能力を備える必要がある。水槽内部の水温のバラツキにも注意して、冷却水の循環を十分に行い、各電解槽の内部が 4 °C ~ 5 °C 程度に保たれるように温度管理しなければならない。

- ②② 発生ガス(酸素水素爆鳴気)を屋外に導くためのシリコンチューブを、ガス排気孔に取り付ける。
- ②③ 直流電源と電極端子を接続する。
- ②④ 積算電流計のリセットボタンを押し、積算電流(Ah)の表示をゼロにする。
- ②⑤ 直流電源のスイッチを入れ、電流を1 A程度流し、電気分解が開始していることを確認する。
- ②⑥ 電流を5 Aに設定し、電解液が約100 gになるまで<sup>38</sup>約240時間(約10日間)電解を続ける(図2.6)。
- ②⑦ 電解液が100 g前後になったら、電流を徐々に下げ(2 A程度)、電解液が約55 gになるまでさらに電解を続ける。この場合、積算電流計で流した電気量をチェックし、最終的に積算電流1300 Ahで電解を停止する<sup>39</sup>。
- ②⑧ 電流を0 Aにし、直流電源のスイッチを切る。
- ②⑨ シリコンチューブ、銅線を取り外し、電解セルを水槽から取り出し、電解セルの外壁に付着した水分を十分ふき取る。

#### 【測定試料の調製及び液体シンチレーション測定】<sup>40</sup>

- ③⑩ ビニールテープを取り外し、電解セル内部の水素ガスを空気と置換した後、質量(W4)を秤量する。
- ③⑪ 電解濃縮した試料水をナス型のフラスコに移し、塩化鉛<sup>41</sup>を約1 g加えてアルカリを中和後(赤褐色の水酸化鉛の沈殿が生成)、沸騰石を少量加える。金属電極は水道水で十分洗浄した後、空気による酸化を防止するため、0.5 w/v%程度の水酸化ナトリウム水溶液中で保管する。
- ③⑫ 常圧蒸留装置を組み立て、試料水を入れたナス型フラスコを接続し、乾固するまで蒸留する。蒸留後に残る乾固物は、酸化鉛である。蒸留後の電気伝導率を確認する(アルカリ性が強いと液体シンチレーション測定の妨害になる)(2.2.1 常圧蒸留法を参照)。
- ③⑬ 蒸留液を測定容器に秤取し、乳化シンチレータを加え、十分振り混ぜ均一にする。
- ③⑭ 同時に無トリチウム水でバックグラウンド用試料を2つ調製する。
- ③⑮ 測定試料は15 °C前後に保ったインキュベータ内で一昼夜~1週間程度放置する。
- ③⑯ 測定試料をLSCの所定の場所にセットする。
- ③⑰ 500分~1000分間程度を目安として、測定を行う。
- ③⑱ トリチウム濃度既知試料についても同様に調製し、測定する。ただし、十分な計数率が得られることから、200分間程度測定すればよい。

#### 【トリチウム濃度の計算】<sup>42</sup>

- ③⑲ トリチウム濃度既知試料の計数率よりバックグラウンド計数率を差し引き、正味計数率を求める。

<sup>38</sup> 積算電流から推測する。

<sup>39</sup> 電解に要する時間は約14日間である。

<sup>40</sup> 液体シンチレーション測定に関する詳しい内容は測定の項目を参照する。

<sup>41</sup> ナス型フラスコを再利用しない場合は、塩化鉛を加えなくてもよい。

<sup>42</sup> 具体的な計算例は解説Fに記載した。

- ④⑩ 正味計数率、計数効率、測定供試量及び減衰補正係数より、電解濃縮後のトリチウム濃度既知試料のトリチウム濃度 $Tf$  (Bq/mL)を算出する。減衰補正日<sup>43</sup>は電解終了日とする。
- ④⑪ 電解前のトリチウム濃度既知試料のトリチウム濃度 $Ti$  (Bq/mL)を算出し、トリチウム濃縮率 $F_{std} = Tf/Ti$ 及びトリチウム残留率 $R = (Tf \times Vf)/(Ti \times Vi)$ を算出する。減衰補正日は電解終了日とする。
- ④⑫ 同様に、分析試料について正味計数率を求める。
- ④⑬ 各分析試料について、正味計数率、計数効率、測定供試量及び減衰補正係数より、濃縮後のトリチウム濃度を算出する。減衰補正日<sup>44</sup>は試料採取日とする。
- ④⑭ 各分析試料の体積濃縮比 $N = Vi/Vf$ 及びトリチウム残留率 $R$ より各分析試料のトリチウム濃縮率 $F_{sample}$ を求め、①～⑬までの各種測定結果とあわせてトリチウム電解濃縮用記録簿（図 2.7）に記録する。
- ④⑮ 各分析試料のトリチウム濃度をトリチウム濃縮率 $F_{sample}$ <sup>45</sup>で除し、濃縮前の分析試料水のトリチウム濃度を算出する。
- ④⑯ 測定試料が複数個ある場合は、各分析試料について計算を繰り返す。

<sup>43</sup> 電解前と電解濃縮後のトリチウム濃度既知試料のトリチウム濃度(Bq/L)比からトリチウム濃縮率 $F_{std}$ を、放射能(Bq)比からトリチウム残留率 $R$ を算出するため、電解前のトリチウム濃度計算と電解濃縮後のトリチウム濃度測定の減衰補正日を統一する必要がある。減衰補正日が同一であれば電解終了日でなくても良い。

<sup>44</sup> 分析試料の減衰補正日は電解終了日ではないので注意が必要である。

<sup>45</sup> トリチウム濃度既知試料のトリチウム濃縮率 $F_{std}$ を使用しないよう注意する。

単位 : mm

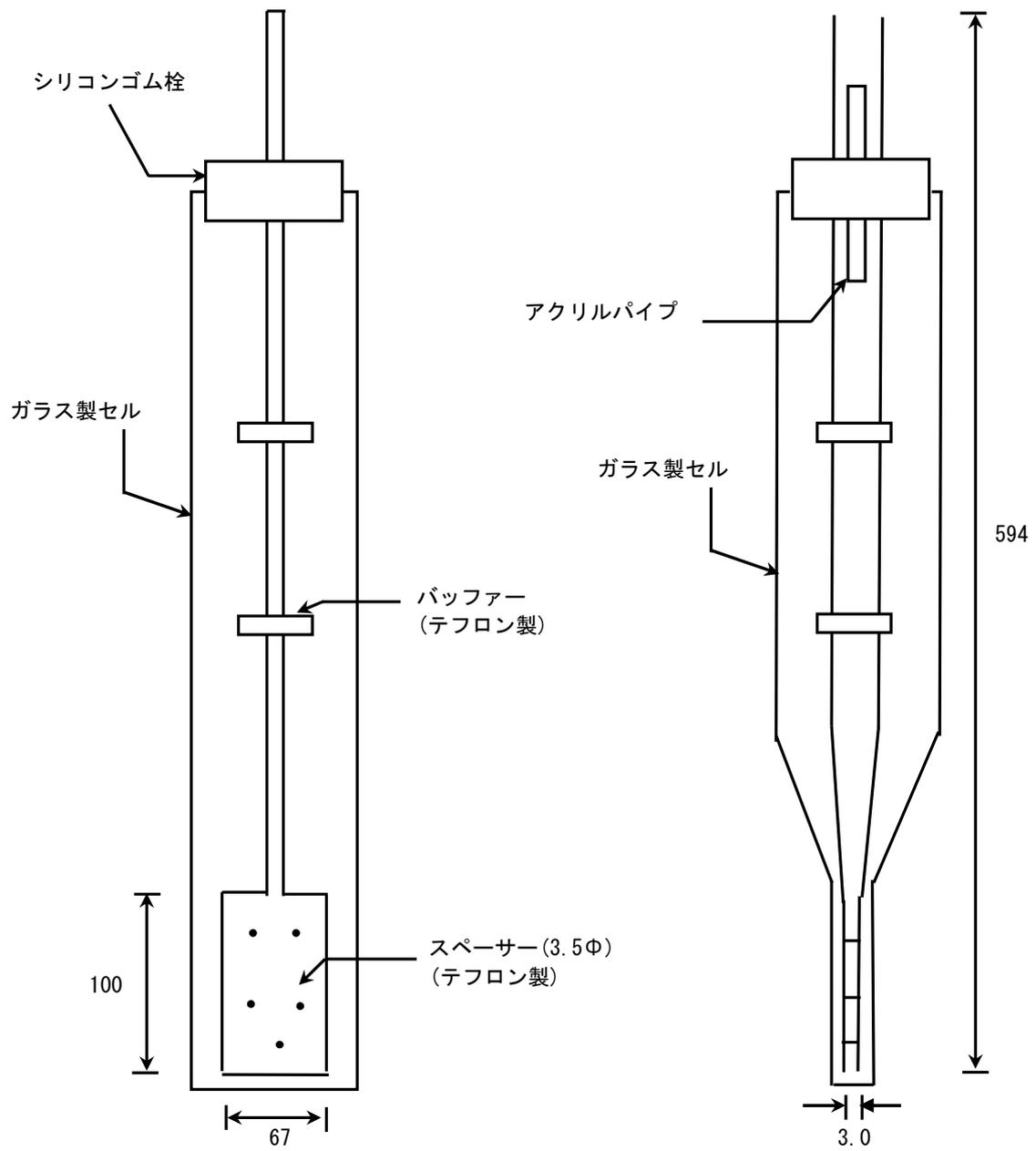


図 2.3 金属電極及びガラス製セルの形状の例

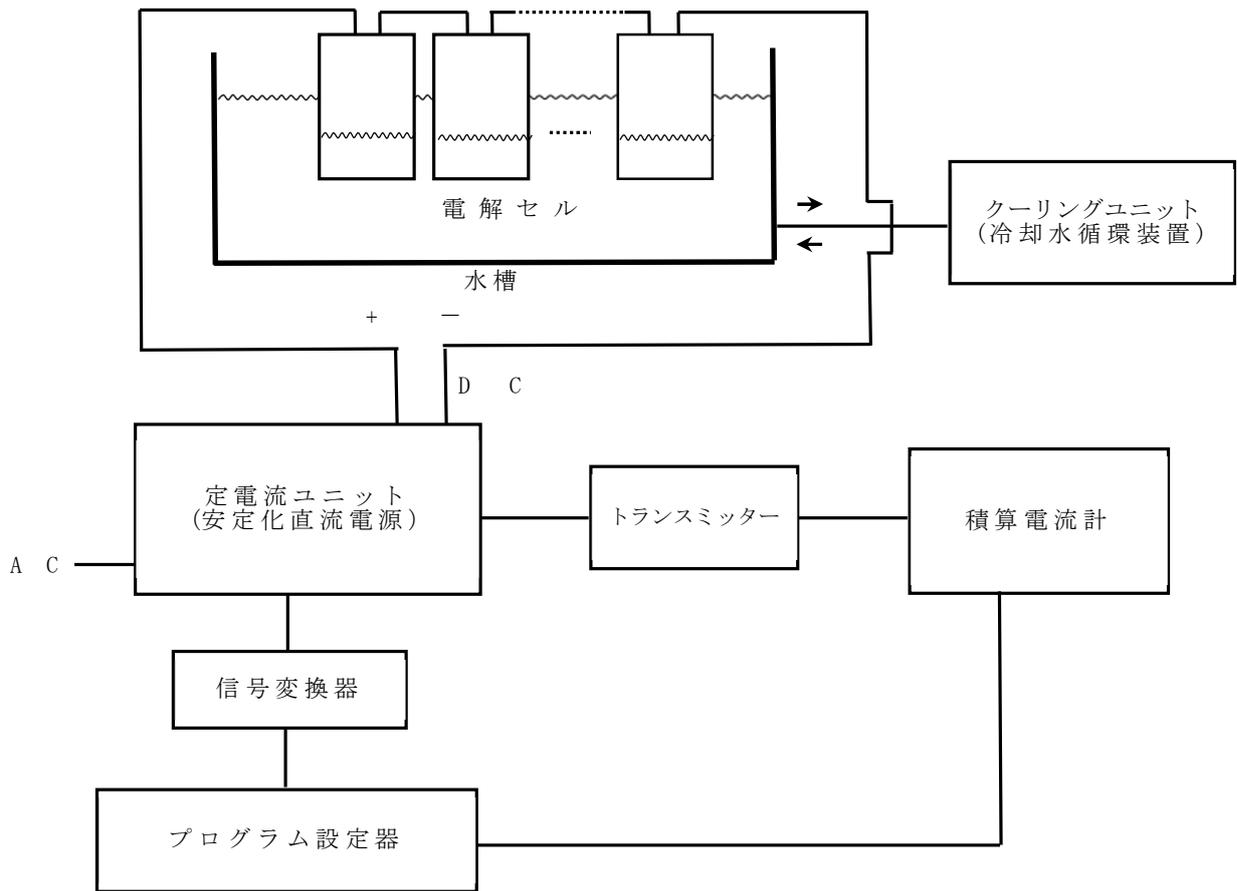


図 2.4 電解濃縮装置構成の例



図 2.5 金属電極を用いた電解濃縮の電解セル (電解前)



図 2.6 金属電極を用いた電解濃縮の様子

トリチウム電解濃縮記録簿

電解試料調製日：  
 電解開始日：  
 電解終了日：  
 測定試料調製日：

電極名：  
 電源番号：  
 積算電流値(AH)： (+ 2.98 0.00 )

試料セル No	機関名	分析番号	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2.53g)	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *試料 (505g)	セル (W1)	セル+電解液 (W2=W1+500)	W2+電極 (W3)	電解後 (W4)	Vi 濃縮前の 体積	Vf 濃縮後 の体積	実験値 -理論値	N 体積濃 縮比 (Vi/Vf)	F 各試料の 濃縮率 (N/R)	バイアル		測定供試量 (g)
														(g)	+試料(g)	
2																
3																
4																
5																
6																
7																
8																
9																
1																
10																

std番号	バイアル(g)	std+バイアル(g)	STD(g)	TiV(Bq)	Ti (Bq/L) 濃縮前の 放射能濃度 【実測値】	Tf (Bq/L) 濃縮後の 放射能濃度 【実測値】	電解終了日の濃度		R トリチウム濃 縮率
							電解前	電解濃縮後	
Std-1									
Std-2									

標準液調製時のスタンダードの放射能  
 Bq/g at  
 電解濃縮終了日におけるスタンダードの放射能  
 Bq/g at

H.L.(Y)  
 DAY=  
 DF=

←このRを用いて各試料の濃縮率Fを計算する

$$Vi = (W2 - W1) * 0.995$$

$$Vf = Vi - (W3 - W4)$$

$$\text{実験値} - \text{理論値} = (Vi - Vf) - \text{理論値}$$

$$Ti = \text{電解終了日のスタンダードの放射能濃度}$$

$$Tf = \text{電解終了日の濃縮スタンダードの放射能濃度}$$

$$N = Vi / Vf \quad \text{体積濃縮比}$$

$$R = Tf / Vi / Ti \quad \text{2つのスタンダードの平均値(トリチウム残留率)}$$

$$F = N * R \quad \text{それぞれの試料の濃縮率}$$

## 2.3.2 固体高分子電解質 (SPE) による電解濃縮

固体高分子電解質 (Solid Polymer Electrolyte; SPE) は、陽イオン交換樹脂の一種で、高分子鎖にイオン伝導を担うためのスルホン酸基などを化学結合させたものである。電解部は SPE 膜の両面を多孔質の金属電極で挟んだもので、電極に電流を流すと、発生した水素イオンが SPE 中を移動し、陽極では酸素ガスが発生し、陰極では水素ガスが発生する。SPE による濃縮装置は、製品化されたものを購入することができる。

分析試料を予め蒸留精製し、電解溶液とする。この電解溶液を SPE 濃縮装置により電解濃縮する。あらかじめ求めておいた装置定数 $Z$ を用いてトリチウム放射能濃度を算出する。

### (1) 装置

- ・液体シンチレーションカウンタ (LSC)
- ・インキュベータ (恒温槽)
- ・固体高分子電解濃縮装置一式 (図 2.8 及び図 2.9)

### (2) 理化学器材

- ・減圧蒸留装置一式 (2.2.2 減圧蒸留法を参照)
- ・ガラス容器
- ・脱脂綿等
- ・ナス型フラスコ (100 mL)
- ・電子天秤 (最小目盛り 0.01 g)
- ・定量ピペット
- ・常圧蒸留装置一式 (2.2.1 常圧蒸留法を参照)
- ・測定容器 (フッ素樹脂製バイアル等)

### (3) 試薬

- ・減圧蒸留に必要な試薬 (2.2.2 減圧蒸留法を参照)
- ・無トリチウム水
- ・常圧蒸留に必要な試薬 (2.2.1 常圧蒸留法を参照)
- ・乳化シンチレータ

### (4) 操作

#### 【分析試料の調製】<sup>46</sup>

- ① 分析試料約 1100 g を減圧蒸留する (「2.2.2 減圧蒸留法」を参照)。
- ② 蒸留済みの試料水をガラス容器に保管する。

#### 【装置の洗浄】

- ③ 脱脂綿等で固体高分子電解濃縮装置のセルの壁面を拭く。
- ④ セルに無トリチウム水<sup>47</sup>を加え、電流 10 A 程度で 10 分程度洗浄のための電解を行う。
- ⑤ 試料水取り出し口のバルブを開け、無トリチウム水を排水する。

<sup>46</sup> 試料水を供試量 1000 g とした場合について記載した。供試量、試薬量、積算電流値については条件に応じて適宜変更する。

<sup>47</sup> 無トリチウム水の代わりに純水や試料水を用いても良い。ただし、3 回目の洗浄には必ず試料水を使用する。

- ⑥ 再び、無トリチウム水を加えて、洗浄電解を繰り返す。
- ⑦ セルに試料水を加えて、同様に洗浄電解を行う。
- ⑧ 試料水取り出し口のバルブを開け、電極内に液が残る程度に排水する。
- ⑨ セルの壁面を脱脂綿等で拭く。
- ⑩ 電極内部に液が残らないように充分排水する。
- ⑪ 直ちに蒸留済みの試料水 1000 g を試料水タンクに入れる<sup>48</sup>。

#### 【電解濃縮操作】

- ⑫ 電解濃縮装置のブレーカーを入れる。
- ⑬ 排気ガス口部の電子冷却器が設定温度(1℃～2℃)に下がるまで待つ。
- ⑭ 整流器の電源を入れ、アウトプットキーを押す。
- ⑮ 電解ボタンを押す。
- ⑯ 整流器前面の電流及び電圧のつまみを回し、電流を 10 A 程度に設定し電解を開始する。
- ⑰ 電極部を冷やすための冷却ファン<sup>49</sup>のスイッチを入れる。
- ⑱ 電流を徐々に上げ、最終的に 50 A まで上げる。
- ⑲ 試料水 1000 g、電解電流 50 A の条件では、約 3 日後に自動停止<sup>50</sup>する。
- ⑳ 電解の自動停止後、セル壁面に付着した水滴が落ち、電解終了ランプが消えるのを待つ。
- ㉑ 電解ボタンを押し、10 A 程度で再電解する。
- ㉒ 電解の自動停止後、電流及び電圧のつまみをゼロにし、整流器のアウトプットキー及び電源を切る。
- ㉓ 電解濃縮装置のブレーカーを切る。
- ㉔ 試料水取り出し口のバルブを開け、濃縮水<sup>51</sup>を 100 mL ナス型フラスコに入れる。
- ㉕ 次回の電解濃縮のために、装置の洗浄を行う。
- ㉖ 高濃度のトリチウム水を電解したときは、メモリー効果により残留した試料由来のトリチウムが消失したことを確認しておく<sup>52</sup>。

#### 【測定試料の調製及び液体シンチレーション測定】<sup>53</sup>

- ⑳ 電解濃縮した試料水をナス型フラスコに移し、沸騰石を少量加える。
- ㉑ 常圧蒸留装置を組み立て、試料水を入れたナス型フラスコを接続し、乾固するまで蒸留する（「2.2.1 常圧蒸留法」を参照）。
- ㉒ 蒸留液を測定容器に秤取し、乳化シンチレータを加え、十分振り混ぜ均一にする。
- ㉓ 同時に無トリチウム水でバックグラウンド用試料を 2 つ調製する。
- ㉔ 測定試料は 15℃前後に保ったインキュベータ内で一昼夜～1週間程度放置する。
- ㉕ 測定試料を LSC の所定の場所にセットする。
- ㉖ 500 分～1000 分間程度を目安として、測定を行う。

<sup>48</sup> 長時間、電極内部に液が無い状態は避ける (SPE を乾燥させないようにする)。

<sup>49</sup> 機種によっては、冷却ファン付属のタイプがあり、電解ボタンを押すと自動的にファンが動くものもある。

<sup>50</sup> 電解液が、センサー水位に達した状態が 3 分以上続くと、電流は自動的に流れなくなる。

<sup>51</sup> 濃縮水は測定試料に応じて、センサーの位置を予め決めておく。

<sup>52</sup> 詳しくは解説 A を参照。

<sup>53</sup> 液体シンチレーション測定に関する詳しい内容は「6.1 測定試料の調製」及び「6.2 測定」を参照。

【トリチウム濃度の計算】

- ③④ 測定試料の計数率よりバックグラウンド計数率を差し引き、正味計数率を求めたのち、計数効率及び測定供試量より濃縮水のトリチウム濃度を算出する。
- ③⑤ 求めた濃縮水のトリチウム濃度を、装置定数 $Z = Tf/Ti$ で除し、分析試料のトリチウム濃度を算出する<sup>54</sup>。

---

<sup>54</sup> 装置定数 $Z$ は、濃縮前後のトリチウム濃度の比 $Tf/Ti$ のことである。濃度既知(約 10 Bq/L)の試料水を複数回電解濃縮して濃縮後のトリチウム濃度を実測し、電解前後のトリチウム濃度比を求め、その平均値を使用する。

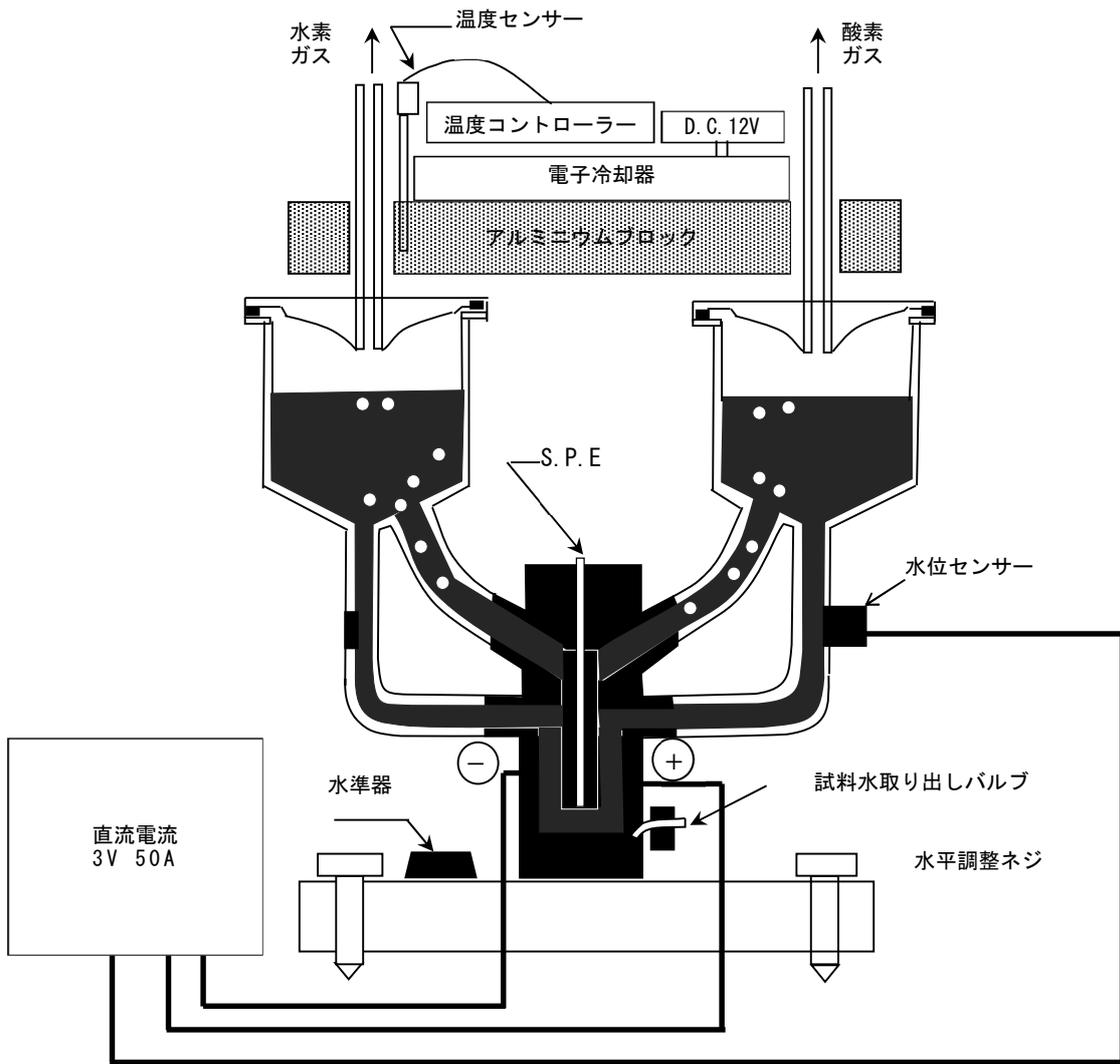


図 2.8 固体高分子電解濃縮装置の模式図



図 2.9 固体高分子電解濃縮装置の外観

### 第 3 章 大気試料

大気中に存在するトリチウムは、水蒸気状 (Tritiated Water; 以下「HTO」という。)、水素ガス状 (Hydrogen-tritium; 以下「HT」という。) 及び有機物状トリチウム (CH<sub>3</sub>T など) のものに大別されるが、CH<sub>3</sub>T については存在する割合が極僅かであり、現状のモニタリングにおいて活用している機関が非常に少ないことから、本分析法では、大気試料は HTO 及び HT を対象とする。なお、被ばく線量評価上 HTO がより重要であり必ずしも HT を併せてモニタリングする必要はない。これらのトリチウムは、化学的性質が異なることから、捕集に際してはそれぞれの性質に適した捕集方法を用いる。

HTO の捕集方法は、(1) モレキュラーシーブによる吸湿法: 吸湿能力及び相対湿度の変動に対する吸着量が安定している、(2) シリカゲルによる吸湿法: 捕集精度が少し悪いものの吸湿能力が変色により一目で分かる、(3) 除湿機を用いる方法: 捕集精度がかなり悪いものの簡便、あるいは (4) パッシブ法: コストが低い上に電力を必要としないため、多地点での採取に有効である、(5) バブリング法: トラップ溶液で希釈されるため、他の方法と同等の検出可能レベルにするには電解濃縮が必要となる、(6) 冷却凝集法: 捕集原理は除湿機を用いる方法と同様だが流量調整が可能である、がある。また、(3) 除湿機を用いる方法、(4) パッシブ法、(5) バブリング法及び (6) 冷却凝集法において大気中トリチウム濃度を算出するためには、大気中の単位体積あたりの水分量を別に求める必要がある。

また、HT の捕集方法は、(1) モレキュラーシーブによる吸湿法: 前段でモレキュラーシーブを通して HTO を除いた乾燥空気に、無トリチウム水素ガスを担体として加えたのち、パラジウム酸化触媒を通して水に変換し、得られた水をモレキュラーシーブに捕集する方法、(2) バブリング法: 前段でトラップ溶液に通して HTO を除いた空気を電気炉で加熱された白金-アルミナ触媒カラムに通して水に変換し、得られた水をトラップ溶液に捕集する方法がある。

吸湿剤を用いる方法では水の形で捕集された HTO 及び HT を回収するため、カラムを電気炉で加熱して捕集水を焼き出し、コールドトラップ法により水分を回収する。また、冷却凝集法では加熱溶解した水を回収する。回収した水分の電気伝導率を測定し、必要に応じて蒸留精製を行って測定用試料水とする。なお、バブリング法及び冷却凝集法については参考 B に掲載した。

#### 3.1 試料採取

##### 3.1.1 採取地点及び採取頻度<sup>55</sup>

###### (1) 採取地点

試料の採取地点は、調査目的に合わせて設定するのが原則である。原子力施設周辺の環境モニタリングの観点から試料の採取地点を決定する際は、施設周辺の環境条件

<sup>55</sup> 記載内容は一例である。モニタリング計画の立案にあたっては、原子力災害対策指針及び補足参考資料「平常時モニタリングについて」及び「緊急時モニタリングについて」を参照する。

等を考慮することが望ましい。また、バックグラウンドデータとなりうる比較対照地点を設定しておくことでデータ評価時の参考になる。

(2) 採取頻度

連続採取を原則とし、採取期間は1～2週間程度とする。

### 3.1.2 試料採取時の注意点

(1) 採取量

季節により大気中の水蒸気量(夏季に高く、冬季に低い)に違いがあるが、測定に供する試料水量として50 mLを確保するためには、分析工程での損失を考慮して、少なくとも70 mL以上採取できるよう、捕集流量または捕集時間(期間)を決めなければならない。温度と相対湿度から求めた絶対湿度[g/m<sup>3</sup>]を表3.1に示すので、参考にするといよい(計算方法の詳細は解説Bを参照)。

例えば、気温25℃、相対湿度70%の時の絶対湿度は約16 g/m<sup>3</sup>であり、70 g以上の水を採取するためには約4.4 m<sup>3</sup>程度の大気が必要となるので、捕集期間が1週間の場合、捕集流量を0.5 L/分以上に設定する。パッシブ法の場合<sup>56</sup>、吸湿剤600 gを用いて同程度の水を採取するためには2週間程度の採取期間が必要となる。

なお、上記採取量は、測定容器として100 mLバイアルの使用を前提としたものであり、20 mLバイアルを使用する場合には、さらに少量でもよい。

表 3.1 絶対湿度 (g/m<sup>3</sup>)

		相対湿度[%]									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
気温[°C]	0	0.48	0.97	1.45	1.94	2.42	2.91	3.39	3.88	4.36	4.84
	5	0.68	1.36	2.04	2.72	3.40	4.07	4.75	5.43	6.11	6.79
	10	0.94	1.88	2.82	3.76	4.70	5.63	6.57	7.51	8.45	9.39
	15	1.28	2.56	3.84	5.13	6.41	7.69	8.97	10.25	11.53	12.82
	20	1.73	3.46	5.18	6.91	8.64	10.37	12.09	13.82	15.55	17.28
	25	2.30	4.60	6.91	9.21	11.51	13.81	16.11	18.41	20.72	23.02
	30	3.03	6.07	9.10	12.13	15.16	18.20	21.23	24.26	27.30	30.33
35	3.95	7.91	11.86	15.82	19.77	23.73	27.68	31.64	35.59	39.55	

(2) 試料の保存

採取した試料は、蒸発や大気中の水蒸気混入などがないように、試料容器(ガラス瓶、プラスチック容器<sup>57</sup>等)に密栓して保存することが望ましい。酸は添加しない。

(3) 試料に関する記録

必要に応じ、下記の事項を記録し、保存する。

<sup>56</sup> N. Akata, H. Kakiuchi, K. Kanno, N. Shima, S. Hisamatsu : Determination of the Atmospheric HTO Concentration around the Nuclear Fuel Reprocessing Plant in Rokkasho by Using a Passive Type Sampler, *Fusion Science and Technology*, **60**(4), 1292-1295 (2011)

<sup>57</sup> トリチウム線源を取り扱う現場や、核反応でトリチウムが発生する作業現場においては、トリチウム濃度が高い大気水蒸気の侵入を防ぐために、ガラス容器相当の十分な密閉度のあるプラスチック容器に保存する必要がある。

採取機関名、採取者名、試料名、試料番号、採取日時、採取場所、採取状況、採取方法、試薬情報（仕様、LOT等）、ガス情報（仕様、LOT等）、採取量、捕集水分量及びサンプル流量、採取日の天候、気温、湿度等。

#### (4) 試料の汚染防止対策

外国製夜光時計から漏洩するトリチウムにより試料水が汚染したとの報告があり注意する必要がある。また、環境試料中のトリチウム濃度は極めて低く、原子力施設内の作業環境の試料はかなり高濃度であるのが普通である。このため、極端にレベルの異なった試料が共存する場合には低濃度試料が汚染されないように、密封して保管し、保管場所を分ける等の措置を講ずることが望ましい。

#### (5) 吸引口及び採取装置の設置場所

モレキュラーシーブを用いる方法やシリカゲルを用いる方法の吸引口及び除湿機やパッシブサンプラーは建物の軒下等の通風が良く雨水が入らない屋外に設置することを原則とし、人工的な吸排気の影響や室内空気の混入がない場所であることを留意する。室内に設置する場合は、屋外設置と同様な点に留意した上で、外気が十分に取り入れられる場所に設置すること。

### 3.2 試料採取法

#### 3.2.1 モレキュラーシーブを用いる方法

吸湿材としてモレキュラーシーブを用い、大気中のHTOとHTを化学形毎に分別捕集する方法である。この項において、次の装置、理化学器材及び試薬・ガスが必要である。

##### (1) 装置

- ・ 大気中トリチウム捕集装置 (図 3.1)
- ・ 管状炉 (図 3.2)

##### (2) 理化学器材

- ・ ガラスカラム(モレキュラーシーブ用) (図 3.3)
- ・ ガラスカラム(パラジウム触媒用) (図 3.3)
- ・ 電解セル(ニッケル電極) (図 3.4)
- ・ カラムケース (図 3.5)
- ・ コールドトラップ (図 3.6)

##### (3) 試薬・ガス

- ・ パラジウム触媒(0.5 %Pd アルミナ)
- ・ モレキュラーシーブ(3A等)
- ・ 過酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ): 顆粒状(純度 95 %以上)
- ・ 無トリチウム水(深海水、深層地下水等のトリチウム濃度のきわめて低い水を用いる。なお、使用する無トリチウム水は、電解濃縮法等により予め精密分析し、検出下限レベル(60~70 mBq/L)以下であることを確認しておく必要がある(5.2 バックグラウンド試料の調製 参照)。)

・ 窒素ガス(純度 99.999 %)

#### (4) 操作

- ① ガラスカラムにモレキュラーシープ約 400 g<sup>58</sup>を入れたものを、1 採取点につき 4 本ずつ用意する(以下「モレキュラーシープカラム」という)。なお、湿度の高い季節においては、モレキュラーシープカラムの本数を 1 本増やしても良い。同様にガラスカラムにパラジウム触媒約 500 g を入れたものを、1 採取点につき 1 本ずつ用意する(以下「パラジウムカラム」という。)。なお、水素ガス状トリチウムを捕集しない場合には、モレキュラーシープカラムを 2 本用意し、パラジウムカラム及び電解セルを準備する必要はない。
- ② モレキュラーシープカラムは、残留する水分を除去するため、**図 3.2** に示す要領で窒素ガスを 200 mL/分で流しながら管状炉(400 °C)で 4 時間以上空焼きする。パラジウムカラムについては、窒素ガスを 200 mL/分で流しながら電気炉(180 °C~200 °C)で 3 時間以上空焼きする。**トリチウム濃度の高い試料の捕集に用いた場合はメモリー効果の影響を最小限に抑える為に、使用後のモレキュラーシープを無トリチウム水で洗浄してから空焼きする。**
- ③ よく乾燥した電解セルに無トリチウム水 150 g を入れ、電解質として過酸化ナトリウム 1~1.5 g を加えたものを用意する。
- ④ 用意したカラム及びセルは、**図 3.7** 「トリチウム捕集装置系統図」の矢印の順に名称を記し、それぞれ質量を測定し、**図 3.8** 「トリチウム採取記録用紙」に記録した後(設置時質量)、カラムケースにセットする。
- ⑤ カラムケースを捕集装置本体(**図 3.1**)に組み込み接続する。
- ⑥ 積算流量計の値を記録する(設置時積算流量)。
- ⑦ ポンプのスイッチを ON にする。この時刻を記録する(開始時刻)。
- ⑧ 適切なサンプリング流量は季節によって異なるが、過去の実績や温度と相対湿度から求めた絶対湿度を参考にして、必要な試料量が得られるような流量を設定し、記録する。
- ⑨ 電解セルに加える電流は採取期間 1 週間、採取量 70 mL 程度の場合は 1.3~1.5 A 位に設定し(理論上は 1 時間の積算電流値[Ah]÷2.98[g]の水が分解されるので、採取期間や採取量に合わせて調整する。)、電流値及び電圧値を記録する。
- ⑩ 一定期間(1~2 週間程度)連続運転する。
- ⑪ 設定した流量及び電流が変動していないか、毎日定期的にチェックする。
- ⑫ ポンプのスイッチを OFF にする。この時刻を記録する(回収時刻)。
- ⑬ 積算流量計の値を記録する(回収時積算流量)。
- ⑭ カラム及びセルの質量を測定し、記録する(回収時質量)。
- ⑮ モレキュラーシープカラム及びパラジウムカラムは、操作②の条件により**図 3.6** に示す装置で捕集水分を焼き出し、カラムから焼き出される水分をコールドトラップで回収する。

<sup>58</sup> 吸着可能な水蒸気量はモレキュラーシープ質量の 20 %程度である。

- ⑩ HTO カラム M1、M2(モレキュラーシーブカラム)から回収された水は、合わせて1 試料とする。また、パラジウムカラムと HT カラム(モレキュラーシーブカラム)から回収された水も合わせて1 試料とする。前者を水蒸気状、後者を水素ガス状トリチウム測定用試料水とする。
- ⑪ 回収時の各カラムの質量及び積算流量計の値から設置時の値を差し引き、各カラムに質量増加分(捕集水分量)及びサンプリング流量 Q を算出する。また、電解セルの設置時質量から回収時質量を差し引き、無トリチウム水の質量減少分を算出する。
- ⑫ 次式により水素ガス状トリチウムのパラジウムによる酸化効率(捕集効率)を求める。

$$L = \frac{P + N}{C - D} \times 100$$

ここで、

$L$  : 酸化効率 (%)

$P$  : パラジウムカラムの質量増加分 (g)

$N$  : HT カラム(モレキュラーシーブカラム)の質量増加分 (g)

$C$  : 電解セルの無トリチウム水の質量減少分 (g)

$D$  : 乾燥カラム(モレキュラーシーブカラム)の質量増加分 (g)

なお、酸化効率が悪くなった場合は、新しいものと交換する。

- ⑬ 酸化効率を記録する(酸化効率の値は、HT 濃度の濃度計算の際に用いる。)
- ⑭ ⑩で回収した試料は、水蒸気状(HTO)及び水素ガス状(HT)トリチウム測定用試料水とする。

### 3.2.2 シリカゲルを用いる方法

吸湿剤としてシリカゲルを用い、大気中の水蒸気状トリチウムを捕集する方法である。基本的な手法や手順は、モレキュラーシーブを用いた場合と同じであるが、シリカゲルはモレキュラーシーブに比べ吸湿能力が劣るため、使用するシリカゲルの量及び流量の設定に注意する必要がある。

この項において、吸湿剤として用いるシリカゲル以外に必要な装置、理化学器材及び試薬・ガスは「3.2.1 モレキュラーシーブを用いる方法」と同様である。

#### (1) 操作

- ① ガラスカラムにシリカゲル (1.98 mm~2.36 mm 粒状、吸湿時に色が変わるもの) 約 500 g<sup>59</sup>を充填し、1 採取地点につき3 本用意する(以下「シリカゲルカラム」という。)
- ② シリカゲルカラムは、残留する水分を除去するため、**図 3.2** に示す要領で窒素ガスを 200 mL/分で流しながら管状炉(200 °C)で4 時間以上空焼きする。**トリチウム濃度**

<sup>59</sup> 吸着可能な水蒸気量は相対湿度 50 %においてシリカゲル質量の 20 %程度であるが、相対湿度の低下に伴い吸着可能な水蒸気量も低下するため、注意が必要である。吸着性能についてはメーカーの技術資料や次の文献を参考にするとよい。村田敏, 榎本敏夫, 宮内樹代史: シリカゲル薄層の吸湿特性と固定層のシミュレーション, 農業機械学会誌, 55(3), 41-49, 1993

の高い試料の捕集に用いた場合はメモリー効果の影響を最小限に抑える為に、使用後のシリカゲルを無トリチウム水で洗浄してから空焼きする。

- ③ 用意したカラムは、図 3.7 「トリチウム捕集装置系統図」の矢印の順に名称を記し、質量を測定する。図 3.8 「トリチウム採取記録用紙」に記録した後(設置時質量)、カラムケースにセットする。
- ④ カラムケースをサンプラ本体(図 3.1)に組み込み接続する。
- ⑤ 積算流量計の値を記録する(設置時積算流量)。
- ⑥ ポンプのスイッチを ON にする。この時刻を記録する(開始時刻)。
- ⑦ サンプリング流量は季節によって大きく異なるが、過去の実績や温度と相対湿度から求めた絶対湿度を参考にして、必要な試料量が得られるような流量を設定し、記録する。
- ⑧ 一定期間(1~2 週間程度)連続運転する。
- ⑨ 設定した流量が変動していないか、またシリカゲルの吸湿による変色の有無を毎日定期的にチェックする。
- ⑩ ポンプのスイッチを OFF にする。この時刻を記録する(回収時刻)。
- ⑪ 積算流量計の値を記録する(回収時積算流量)。
- ⑫ カラム及びセルの質量を測定し記録する(回収時質量)。
- ⑬ 操作②の条件により図 3.6 に示す装置で捕集水分を焼き出す。カラムから焼き出される水分は、コールドトラップで回収する。
- ⑭ HT0 カラム M1、M2、M3(シリカゲルカラム)から回収された水は、合わせて 1 試料とする。
- ⑮ 各カラム及び積算流量計の回収時の値から設置時の値を差し引き、質量増加分(捕集量)及びサンプリング流量 Q を算出する。
- ⑯ ⑭で回収した試料は、水蒸気状(HT0)トリチウム測定用試料水とする。

### 3.2.3 除湿機を用いる方法

大気中の水蒸気を捕集する方法としては、3.2.1 及び 3.2.2 に示したモレキュラーシーブやシリカゲルを用いる方法の他に、除湿機や冷却機による方法、あるいは水へ空気をバブリングさせる方法がある。これらの場合は、トリチウム水の比放射能しか求まらない。大気中トリチウム濃度を算出するためには、大気中の単位体積あたりの水分量を別に求める必要がある。ここでは、市販の除湿機を用いて、大気中の水蒸気を採取する方法を示す。この項において、次の装置、理化学器材が必要である。

#### (1) 装置

- ・ 除湿機: 付属の排水タンクでは満水になるおそれがあるので、除湿機の排水口にホースを接続し、除湿水を連続して外のポリエチレン製容器に排出する。(図 3.9)
- ・ 温湿度計データロガー

## (2) 理化学器材

- ・ 取手付きポリエチレン製容器(40 L～50 L程度)：容器は予め純水で十分洗浄し、乾燥しておく。蓋にホースを通す穴をあけておくとよい。
- ・ 試料容器：容器は純水で洗浄し乾燥させておく。
- ・ ホース：長さ 50 cm 以上のものを準備する。
- ・ 架台：除湿機を載せる台。しっかりしたものを選ぶ。

## (3) 操作

- ① 採取地点に除湿機と温湿度計データロガーを設置する。
- ② 乾燥したポリエチレン製容器にホースをつなぐ。この場合、ホースが必ず先下がりとなるように勾配をつける。また、途中で折れ曲がっていないかどうかを確認する。
- ③ ポリエチレン製容器に埃が入らないように蓋をしておく。
- ④ 電源を入れて、除湿機を運転する。
- ⑤ 一定期間(1週間～1ヵ月)経過後、除湿機の電源を切り、ホース内に残っている水をポリエチレン製容器に移す。
- ⑥ 温湿度計データロガーから温湿度データを抽出する。
- ⑦ ポリエチレン製容器内の水を攪拌し、試料容器を2回～3回除湿水で洗浄する。
- ⑧ 必要量(0.5 L～2 L)の除湿水を試料容器に採取する。この場合、試料容器に除湿水をあふれさせて、密栓する。ただし、冬期の乾燥している時期は必要量を採取できない恐れがある。その場合は、ポリエチレン製容器内の除湿水を全て採取する。
- ⑨ 試料容器に試料番号等を記入する。
- ⑩ 残りの水は捨てる。
- ⑪ ⑧で回収した試料は、精製前の水蒸気状(HT0)トリチウム測定用試料水とする。

### 3.2.4 パッシブ法<sup>60</sup>

3.2.1 から 3.2.3 の方法ではポンプや除湿機等の電気機器を用いるが、電源を必要としない捕集方法としてパッシブ法がある。パッシブ法では気体を透過する多孔性透過膜で仕切った容器内に吸湿剤を入れ、自由拡散を利用して大気中の水蒸気を捕集する。この場合も 3.2.3 の方法と同様にトリチウム水の比放射能しか求まらない。大気中トリチウム濃度を算出するためには、大気中の単位体積あたりの水分量を別に求める必要がある。

この項において、次の装置、理化学器材、試薬が必要である。

#### (1) 装置

- ・ 温湿度計データロガー
- ・ 管状炉(図 3.2)

<sup>60</sup> N. Akata, H. Kakiuchi, K. Kanno, N. Shima, S. Hisamatsu : Determination of the Atmospheric HT0 Concentration around the Nuclear Fuel Reprocessing Plant in Rokkasho by Using a Passive Type Sampler, Fusion Science and Technology, 60(4), 1292-1295(2011)

## (2) 理化学器材

- ・ 捕集容器<sup>61</sup>：ポリエチレン製（高さ 130 mm、110 mmφ、インナーキャップ、アウタースクリューキャップ付き）。インナーキャップに 70 mmφ の穴を開け、多孔性透過膜をアクリル変性シリコン接着剤で固定する。アウタースクリューキャップは捕集前後の保管時に使用する。（図 3.10）
- ・ 多孔性透過膜：超高分子量ポリエチレン多孔質フィルム（厚さ 1 mm）
- ・ 架台：パッシブサンプラーを載せる台。しっかりしたものを選ぶ。
- ・ ガラスカラム（図 3.3）

## (3) 試薬・ガス

- ・ 吸湿剤：モレキュラーシーブ(3A 等)、シリカゲル
- ・ 窒素ガス(純度 99.999 %)

## (4) 操作

- ① 捕集容器に吸湿剤約 300 g<sup>62</sup>を充填し、設置時のパッシブサンプラーの質量を測定する。
- ② 採取地点にパッシブサンプラーと温湿度計データロガーを設置する。
- ③ 一定期間(2 週間～1 か月程度)経過後、回収時のパッシブサンプラーの質量を測定し、回収時の値から設置時の値を差し引き、質量増加分(捕集量)を算出する。
- ④ 温湿度計データロガーから温湿度データを抽出する。
- ⑤ モレキュラーシーブを吸湿剤に用いた場合は 3.2.1<sup>15</sup>、シリカゲルを用いた場合は 3.2.2<sup>13</sup>の方法で水を回収する。

## 3.3 試料水の精製

採取後の試料水は電気伝導率を測定し、必要に応じて蒸留により精製し、トリチウム測定用試料水を得る。蒸留の目的については、「2.2 試料水の精製」と同様である。

### 3.3.1 常圧蒸留法

この項において必要な理化学器材及び試薬は、「2.2.1 常圧蒸留法」と同様である。また、分析操作も同様である。

### 3.3.2 減圧蒸留法

この項において必要な理化学器材及び試薬は、「2.2.2 減圧蒸留法」と同様である。また、分析操作も同様である。

<sup>61</sup> 単位時間当たりの捕集量を増やす場合は、捕集容器を複数設置するか、より大きな捕集容器を用いて表面積を広くする。

<sup>62</sup> 吸着可能な水蒸気量は吸湿剤質量の 20 %程度であるが、シリカゲルは相対湿度の低下に伴い吸着可能な水蒸気量も低下するため、注意が必要である。シリカゲルの吸着性能についてはメーカーの技術資料や次の文献を参考にするとよい。村田敏ら：シリカゲル薄層の吸湿特性と固定層のシミュレーション，農業機械学会誌，55(3)，41-49，1993。

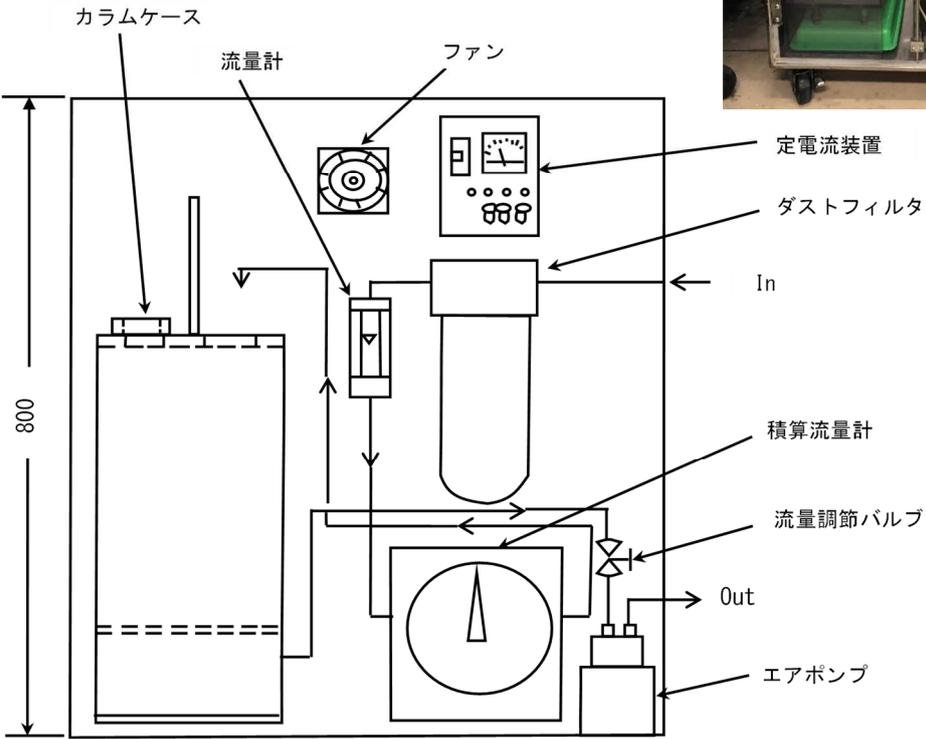
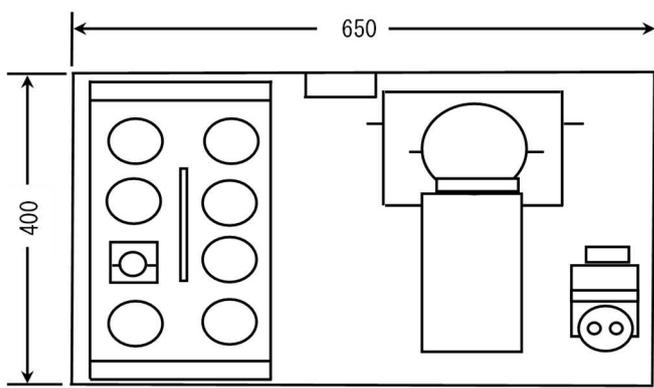


図 3.1 大気中トリチウム捕集装置の例

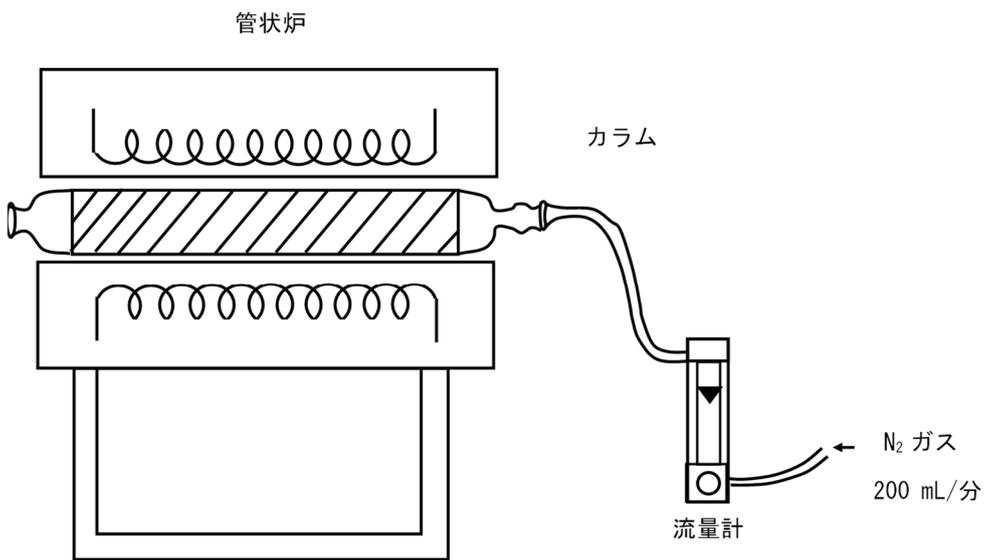


図 3.2 管状炉の例

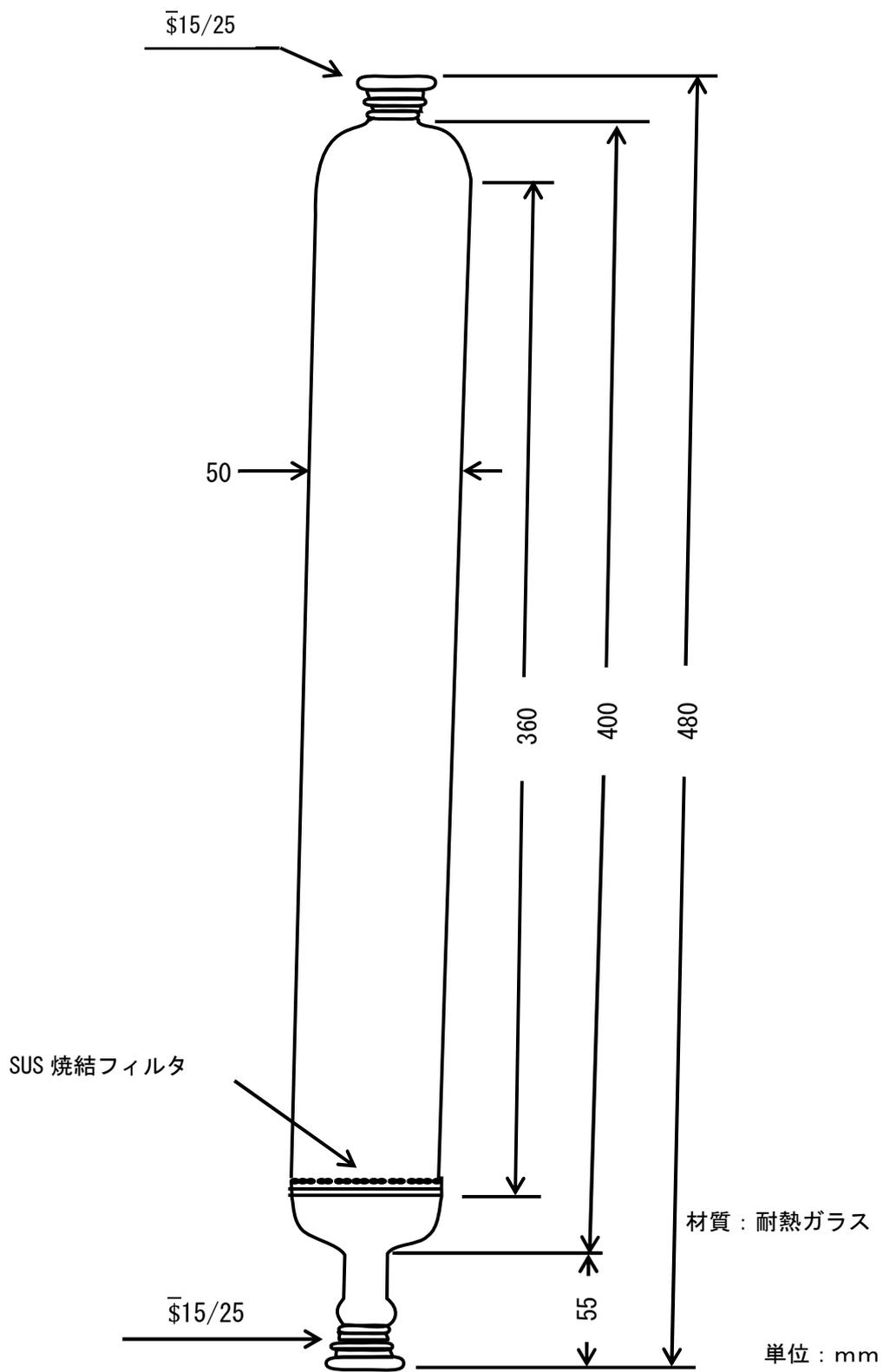


図 3.3 ガラスカラムの例

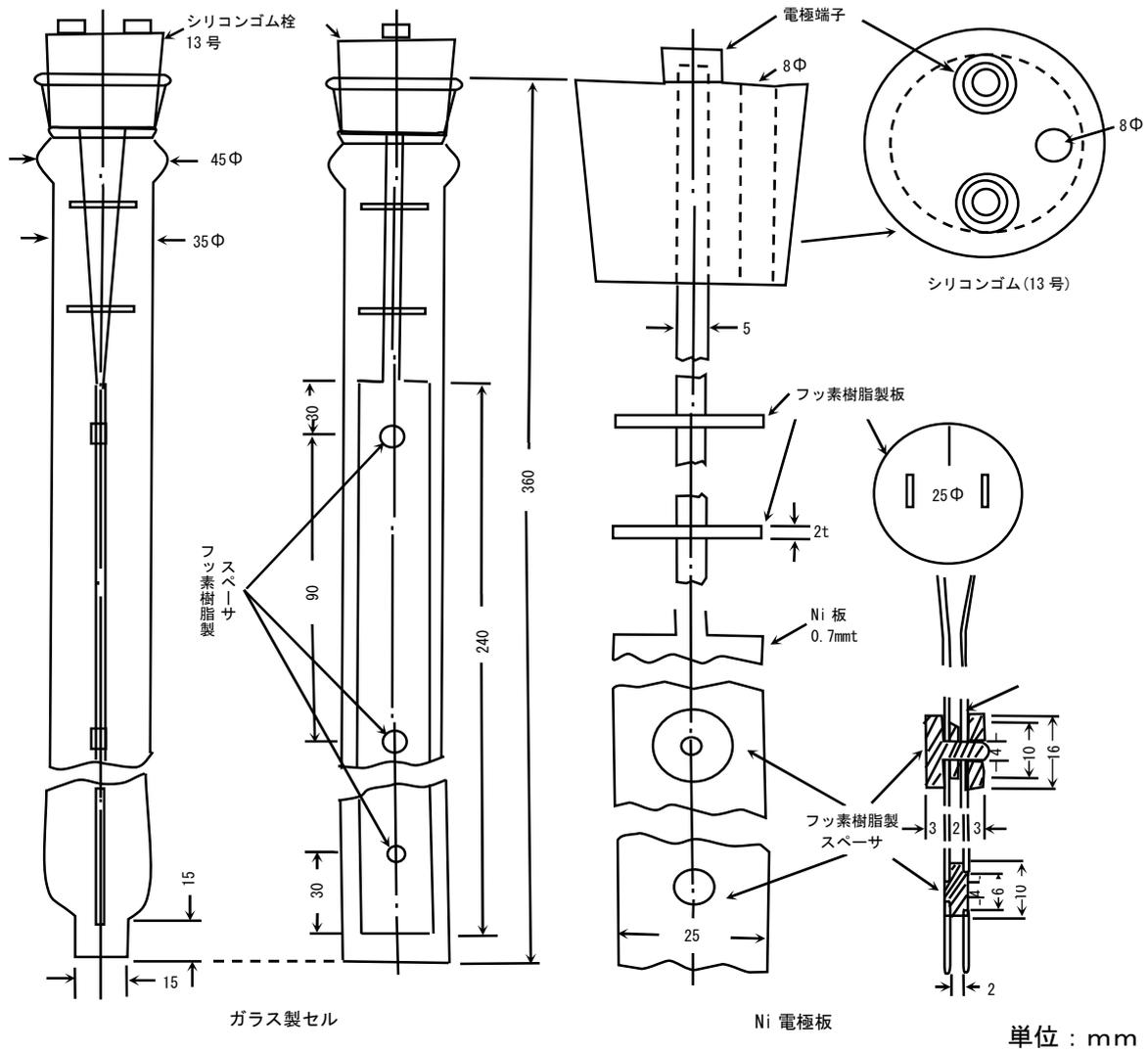
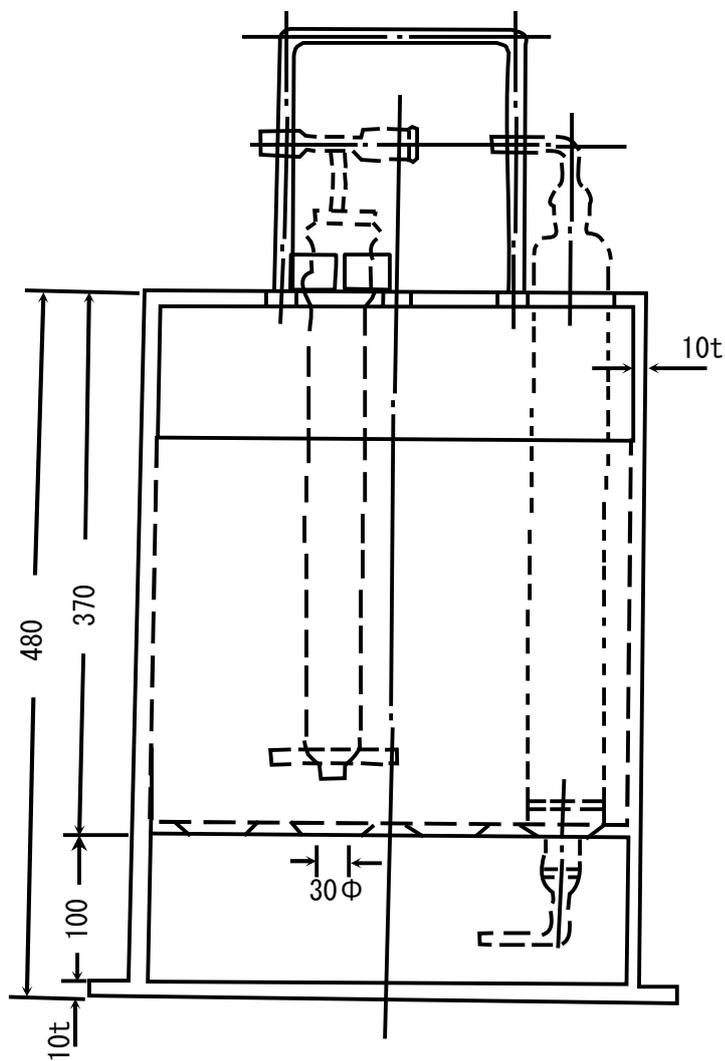
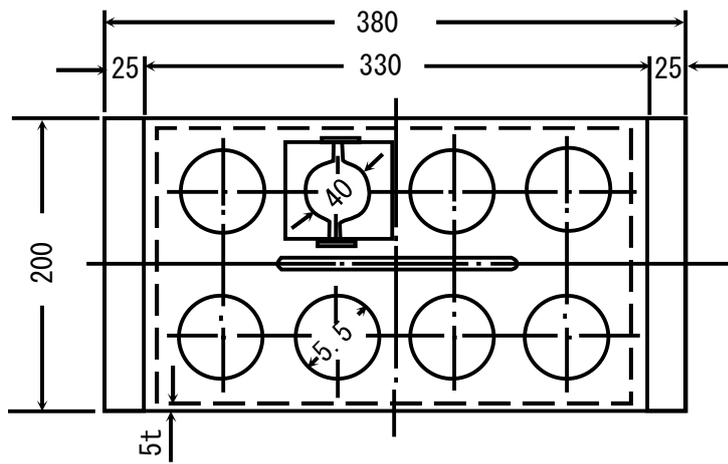


図3.4 電解セルの例



材質：透明塩ビ製  
 ただし、底部はグレー  
 取手：SUS丸棒製  
 単位：mm

図3.5 カラムケースの例

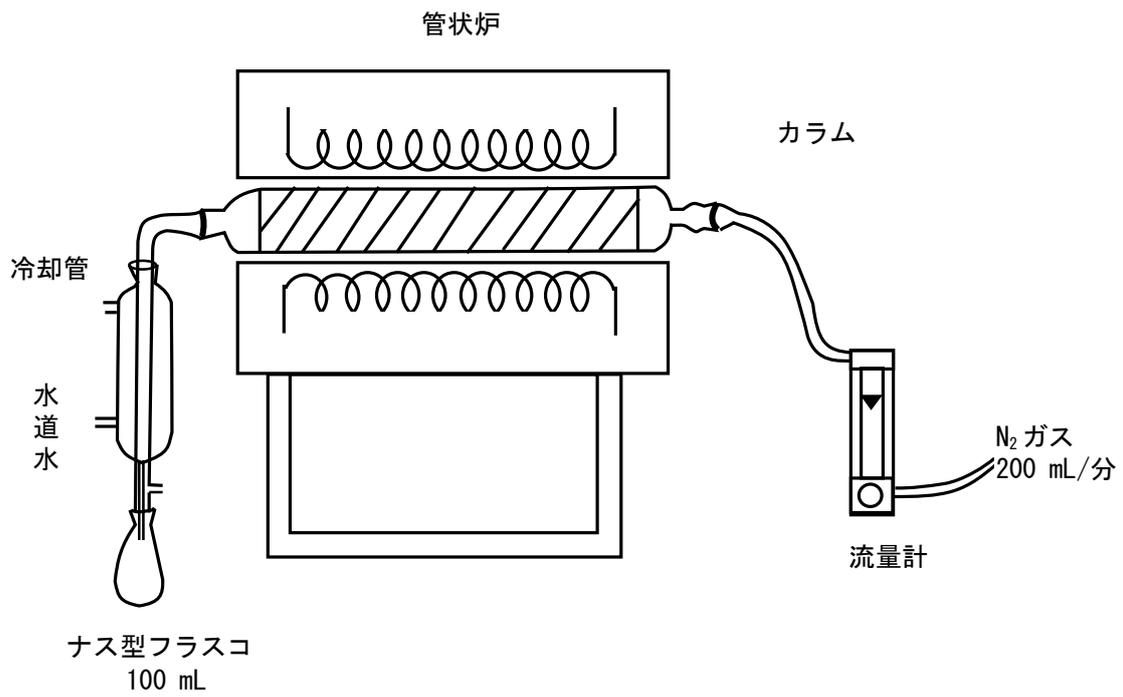


図3.6 捕集水の焼き出しの例

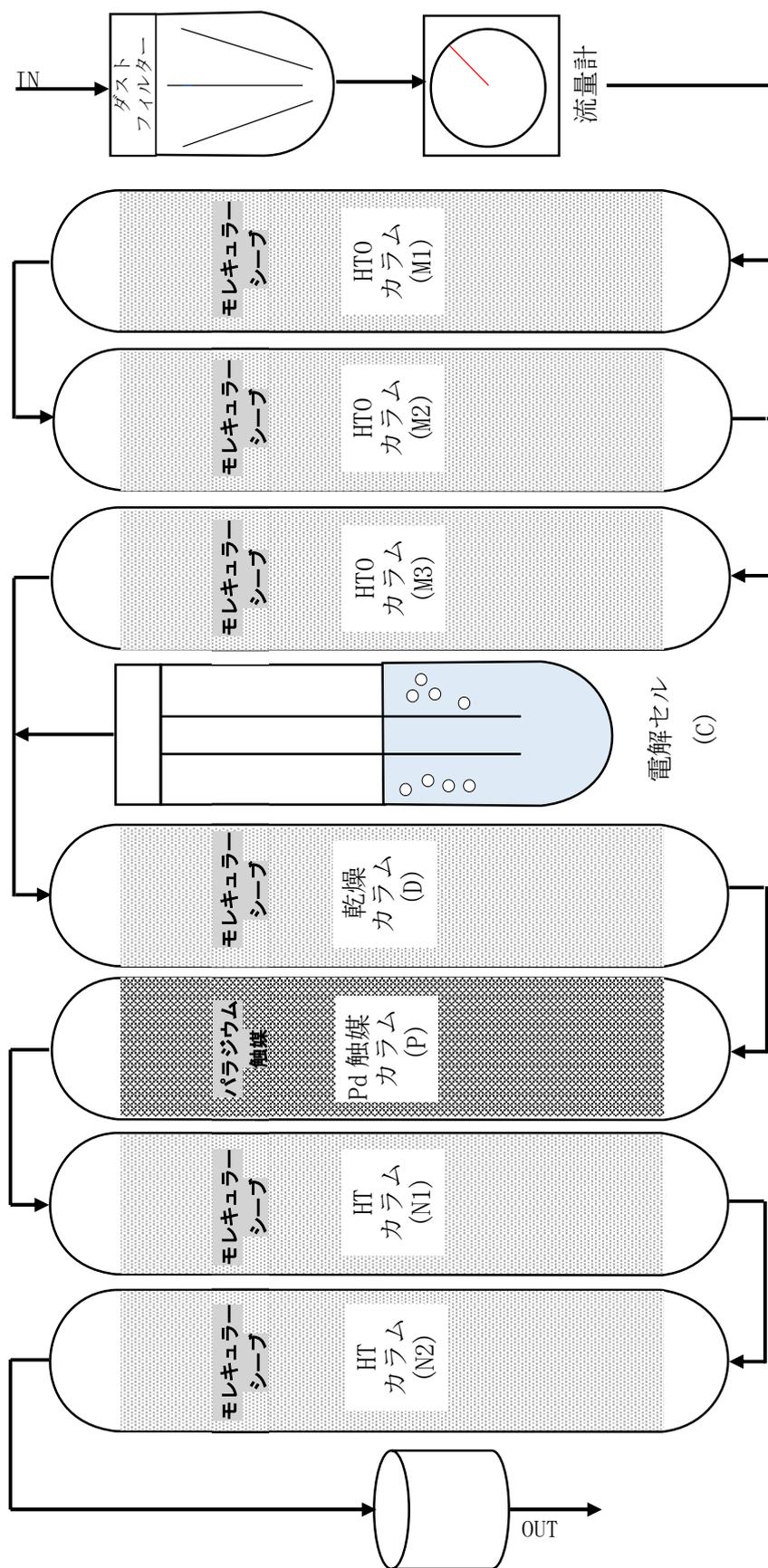


図3.7 大気中の水蒸気及びガス状トリチウム捕集装置系統図の例



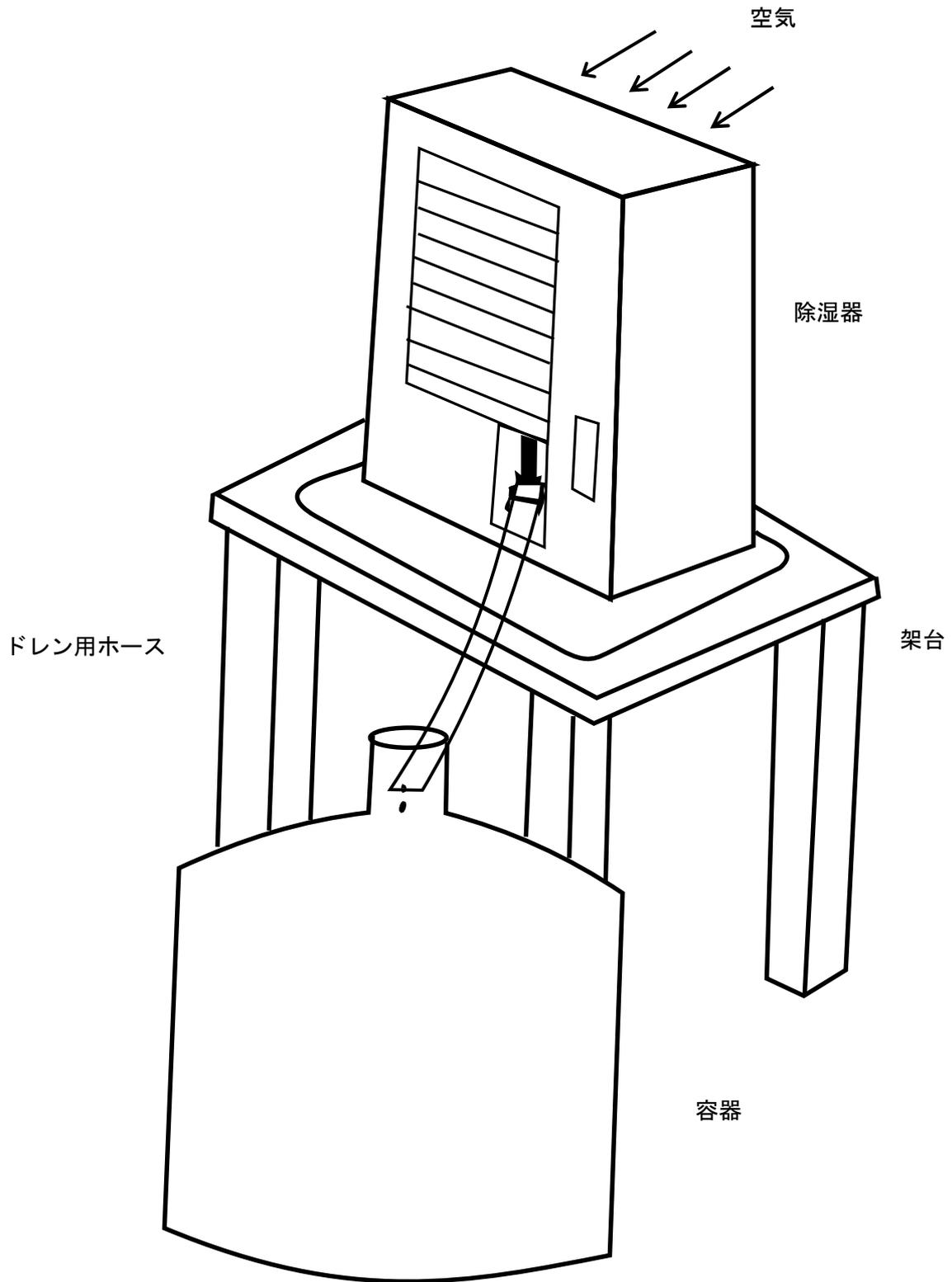


図3.9 除湿機による大気中水蒸気の採取の例

アウトースクリューキャップ（捕集前後に使用）

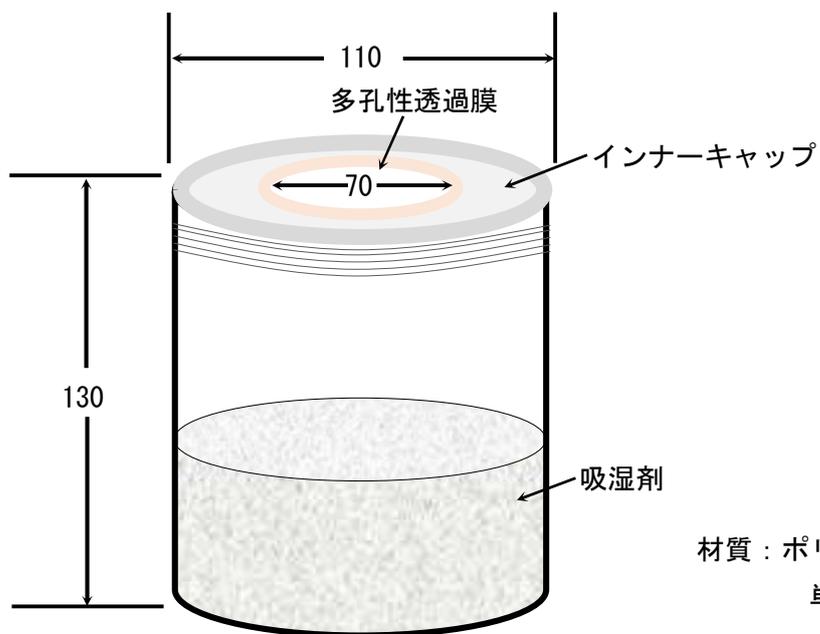


図3.10 パッシブ法の捕集容器の例

## 第 4 章 生物試料

生物試料は、精米、魚肉、松葉等を対象とし、主に組織自由水トリチウム(Tissue Free Water Tritium; TFWT)を分析する。また、有機結合型トリチウム(Organically Bound Tritium; OBT)については、必ずしも併せて分析する必要はないので、必要に応じて分析する。なお、非交換型 OBT は、体外への排泄速度がその他の化学形のトリチウムと異なり、線量評価を行う上で、交換型 OBT と区別して評価することもあり得るので、参考資料として掲載した。

組織自由水トリチウムとは、真空凍結乾燥法<sup>63</sup>により回収される水に含まれているトリチウムであり、蒸留精製した後測定される。また、有機結合型トリチウムとは、前もって乾燥し、組織自由水を取り除いた試料を燃焼して回収される水に含まれるトリチウムであり、同様に蒸留精製した後測定される。なお、スクリーニング目的等で TFWT と OBT を区別せずに評価する場合は、真空凍結乾燥を行わずに OBT と TFWT の混合水を回収する簡便な方法<sup>64</sup>もある。

測定試料の調製にあたり、湿式分解—蒸留による試料水の精製が重要となる。

### 4.1 試料採取

#### 4.1.1 採取地点及び採取頻度<sup>65</sup>

##### (1) 採取地点

試料の採取地点は、調査目的に合わせて設定するのが原則である。原子力施設周辺の環境モニタリングの観点から試料の採取地点を決定する際は、施設周辺の環境条件等を考慮することが望ましい。また、バックグラウンドデータとなりうる比較対照地点を設定しておくことでデータ評価時の参考になる。

##### (2) 採取頻度

試料の採取頻度は、年 1～4 回とする。

#### 4.1.2 試料採取時の注意点

##### (1) 採取量

試料採取量は、組織自由水トリチウムのみを分析する場合は、対象とする生物試料の含水率<sup>66</sup>を考慮して決める。また、有機結合型トリチウムも併せて分析する場合は、

<sup>63</sup> 真空凍結乾燥とは、水分を含む物質や水溶液を急速に氷点以下の温度で凍結させ、その凍結物を水蒸気圧以下に減圧することにより水を昇華させて乾燥する方法である。低温で乾燥が行われるため、熱による分解、変質や、試料の突沸、泡立ちなどが少ないのが特徴である。

<sup>64</sup> 生試料を石英管内で乾燥/燃焼して OBT と TFWT の混合水を回収する。この場合、真空凍結乾燥が不要となるため、分析日数を大幅に短縮できるが、OBT と TFWT を区別して評価できないので注意が必要である。詳細は次の文献を参考にするとよい。玉利俊哉ら：線量評価のための魚介類中トリチウム迅速分析法，保健物理，55 (3)，136-143 (2020)。

<sup>65</sup> 記載内容は一例である。モニタリング計画の立案にあたっては、原子力災害対策指針及び補足参考資料「平常時モニタリングについて」及び「緊急時モニタリングについて」を参照する。

<sup>66</sup> 生物試料中の水分量について、実測値がない場合は、以下の資料に記載されているので参考にするとよい。

・日本食品標準成分表 2020 年版 (八訂)：文部科学省 科学技術・学術政策局政策課資源室

([https://www.mext.go.jp/a\\_menu/syokuhinseibun/mext\\_01110.html](https://www.mext.go.jp/a_menu/syokuhinseibun/mext_01110.html))

・食品図鑑：女子栄養大学出版部

乾燥試料を燃焼して得られる燃焼生成水が乾燥質量の 50 %～60 %相当量であることから、燃焼生成水として少なくとも 70 mL 程度得られるよう採取量を決める。

## (2) 試料の保存

生物試料(生)は、試料採取後速やかに以下の処理①～③を行い凍結保存し、「4.2 真空凍結乾燥法による組織自由水の回収」に示す真空凍結乾燥処理を行うことが望ましいが、採取後すぐに処理できない場合は微生物による試料中有機物の酸化分解を防ぐために、試料採取後速やかに冷凍し、分析に供するまで冷凍温度で保存を行うことが望ましい。

- ① 試料から目的部位を採取する。魚類は三枚や五枚におおして頭、骨、内臓、鰭、鱗、皮等を除去し、可食部を分析試料とする。可食部は 1～2 cm 角に細断する。なお、皮については有機結合型トリチウム用とする乾燥物の粉碎において、筋肉と性状が異なることから粒径を合わせることが困難なため、除いておくのが望ましい。貝類は殻を取り除き、むき身にする。野菜類は根や芯を取り除き、皮をむいて適当な大きさに切る。松葉やよもぎ等は細断する。

これらの細断処理は、大きな塊のまま凍結してしまうと、真空凍結乾燥中に内部が溶けることがあるためである。

- ② 生試料を処理した後、外気中の水分の試料への付着及び試料中の水分が乾燥により逃げないようにするため、厚手のポリ袋等に外気を除いて密封後さらに二重のポリ袋中に密封し直ちに凍結保存する。凍結時に環境中の水が凝結する可能性があるため、防湿性・ガスバリア性のあるアルミ蒸着袋の使用や、真空シーラーを用いて袋内の空気を除きながらシールすることが望ましい。

なお、袋数を多くし小分けに凍結することで真空凍結乾燥期間を短縮することができる。(解説 C「生物試料の真空凍結乾燥処理に関する検討」参照)

- ③ 試料に関する記録

必要に応じ、下記の事項を記録し、保存する。

採取機関名、採取者名、試料名、試料番号、採取日時、採取場所、採取状況、採取方法、採取量、採取部位、処理状況、輸送状況等。

- ④ 高濃度トリチウム試料等からの汚染

環境試料中のトリチウム濃度は極めて低く、原子力施設内の作業環境の試料はかなり高濃度であるのが普通である。このため、極端にレベルの異なった試料が共存する場合には低濃度試料が汚染されないように注意する必要がある。

また、作業者の腕時計<sup>67</sup>に注意する必要がある。

<sup>67</sup> 外国製夜光時計から漏洩するトリチウムにより生物試料が汚染したとの報告がある。腕時計からのトリチウムが作業者の体内に移行し、試料を汚染する懸念がある。試料採取時と同様、前処理操作においても注意する必要がある。

## 4.2 真空凍結乾燥法による組織自由水の回収

調査対象とする目的部位を分け取った後、冷凍庫で凍結させる。凍結した試料から真空乾燥により水分(組織自由水)を取り出し、分析用試料とする。真空凍結乾燥機の一部を図 4.1 に示す。

- ① 真空凍結乾燥機内のトラップ部及びドレンホース内は洗浄しておく。
- ② あらかじめ風袋を測ったステンレス製の乾燥容器に凍結した試料を入れて秤量する。生質量は風袋の質量と差し引きすることにより求める。
- ③ 真空凍結乾燥機に凍結した試料の入った乾燥容器をセットし、真空凍結乾燥を開始する。真空系がリークしていないか、系内の圧力に注意する。
- ④ 試料質量がほぼ恒量となるまで真空凍結乾燥を行う。必要に応じ乾燥中の質量の変化を毎日 1 回記録する。凍結試料を小分けにするなど、表面積を大きくすることで恒量に要する工程を短縮化することが可能であるが、精米、特に玄米は恒量となりにくいいため注意する必要がある。
- ⑤ コールドトラップに回収された氷試料のトラップ付着面を融解し、試料を採取する。
- ⑥ 採取した水試料をあらかじめ質量を測った容器に移して質量を測定し、組織自由水トリチウム分析試料とする<sup>68</sup>。
- ⑦ 乾燥物の質量を測定し、乾燥残分率(%)を計算する。
- ⑧ 乾燥物を粉碎して二重のポリ袋等に密封し、有機結合型トリチウム用の分析試料とする。防湿性・ガスバリア性のあるアルミ蒸着袋の使用や、真空シーラーを用いて袋内の空気を除きながらシールすることが望ましい。また、真空凍結乾燥後の乾物試料についてもすぐに燃焼できない場合は、微生物による試料中有機物の酸化分解を防ぐために、冷凍温度で保存することが望ましい。

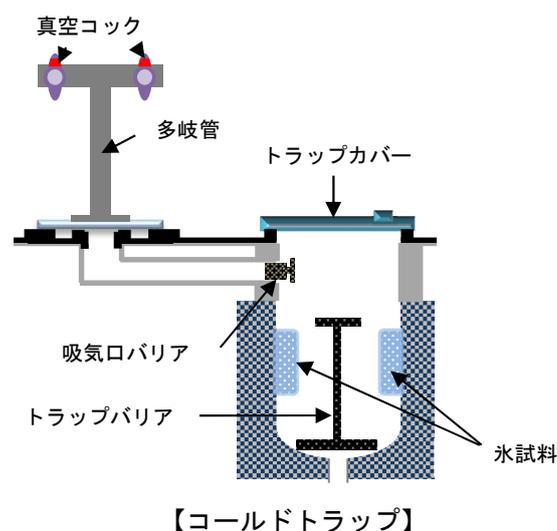


図4.1 真空凍結乾燥機の例

<sup>68</sup> 市販の真空凍結乾燥機では、水蒸気の一部がコールドトラップに回収されずに真空ポンプから排気されている。そのため、組織自由水の定量的な回収は不可能であり、最大 5%程度の損失が見込まれる。

### 4.3 燃焼生成水の回収

真空凍結乾燥した乾燥物を燃焼し、発生する水分(燃焼生成水)を回収する方法を示す。

試料を石英管中に並べ、窒素及び酸素の混合気流中で管状炉を用いて燃焼する方法と市販の迅速試料燃焼装置を用いて高圧下の酸素ガス中で迅速に燃焼する方法がある。ここでは管状炉を用いて燃焼する方法について記載することとする。市販装置の使用方法については取扱説明書を参照すること。

#### 4.3.1 燃焼法

この項において、次の装置、理化学器材及び試薬・ガスが必要である。

##### (1) 装置

- ・ 二連式管状型電気炉(図 4.2)  
寸法:移動炉 100 mm 幅、固定炉 230 mm 幅

##### (2) 理化学器材

- ・ 石英管(内管(400 mm 長さ、30 mm 径)、外管(900 mm 長さ、40 mm 径))
- ・ 石英製アダプター、石英ウール、ガス用ホース
- ・ 燃焼生成水用トラップ(2種類)、デューワーびん、1 L ビーカー、流量計
- ・ 100 mL ナス型フラスコ

##### (3) 試薬・ガス

- ・ 酸化銅(針状)
- ・ 酸素ガス(純度 99.999 %)
- ・ 窒素ガス(純度 99.999 %)

##### (4) 操作

- ① 石英製外管に酸化銅約 250 g を詰め、両端に石英ウールを詰めて酸化銅<sup>69</sup>を固定する。
- ② 洗浄・乾燥済みの石英製内管に石英ウールを少量詰め、風袋質量を測る。
- ③ ②の内管に試料 50 g 程度詰め、質量を測る。
- ④ 石英ウールを②とは反対側に詰め、石英製外管中にセットする。
- ⑤ 吸気側のアダプターを取り付け、内管及び外管と固定する。
- ⑥ 排気側のアダプターを取り付ける。
- ⑦ 燃焼装置の電源を入れる。
- ⑧ 酸素及び窒素ガスのバルブを開け、内管には酸素ガス及び窒素ガスをそれぞれ 50 mL/分、外管には酸素ガスを 100 mL/分で流す。
- ⑨ 固定炉のスイッチを入れ、650 °C~700 °Cに設定し、昇温する<sup>70</sup>。
- ⑩ 固定炉が 700 °Cになったら、燃焼生成水用トラップ<sup>71</sup>及び流量計を取り付ける。
- ⑪ デューワーびん及び 1 L ビーカーに氷水を入れ、トラップを冷却する。
- ⑫ 移動炉のスイッチを入れ、650 °Cに設定し、ゆっくりと昇温する。

<sup>69</sup> 酸化銅は助燃剤として詰める。

<sup>70</sup> 常温では、酸化銅は酸化作用を持たないため。

<sup>71</sup> トラップは予め風袋質量を測っておく。

- ⑬ 移動炉が 650 °C に達したら、時折炉を開け、燃焼の様子を見ながら少しずつ移動炉を移動させる<sup>72, 73, 74</sup>。
- ⑭ 固定炉の所まで移動し終わったら、移動炉を 700 °C に昇温し、燃え残りや石英管に付着したタールを完全に燃焼させる。
- ⑮ 石英ウールや排気側アダプターに付着した水分は、固定炉を移動させたり、ドライヤーで加熱したりして、トラップ内に引き込む。
- ⑯ 燃焼が終了したら、内管と外管の酸素の供給を止め、窒素の流量を増やし、数分間窒素のみを流す。
- ⑰ トラップを外し、質量を測り、風袋質量を差し引き燃焼生成水の質量を計算する。
- ⑱ 回収された燃焼生成水の量に応じて、②～⑰の操作を数回繰り返す<sup>75</sup>。
- ⑲ 回収した燃焼生成水は「4.4 試料水の精製」に従って精製した後、測定試料とする。
- ⑳ 酸素ガス及び窒素ガスのバルブを閉め、移動炉・固定炉のスイッチを切る。
- ㉑ 燃焼装置の電源を切る。

---

<sup>72</sup> 移動が早すぎると、急激な燃焼反応が起こり、流量計が振り切れてしまう。

<sup>73</sup> 燃焼後半になると石英管にタールが付着し、ガスの流れが悪くなるので、さらにゆっくり移動させる。

<sup>74</sup> 急激な燃焼が起こった場合は、一旦移動炉を燃焼部から遠ざけた後、酸素の供給を止め、窒素ガスの流量を増やす。

<sup>75</sup> 試料にもよるが、燃焼に供した乾燥物質量の約 50 %～60 %に相当する燃焼生成水が回収できるので、燃焼生成水を 50 g～70 g 程度得るには、燃焼操作を 2～3 回行う必要がある。

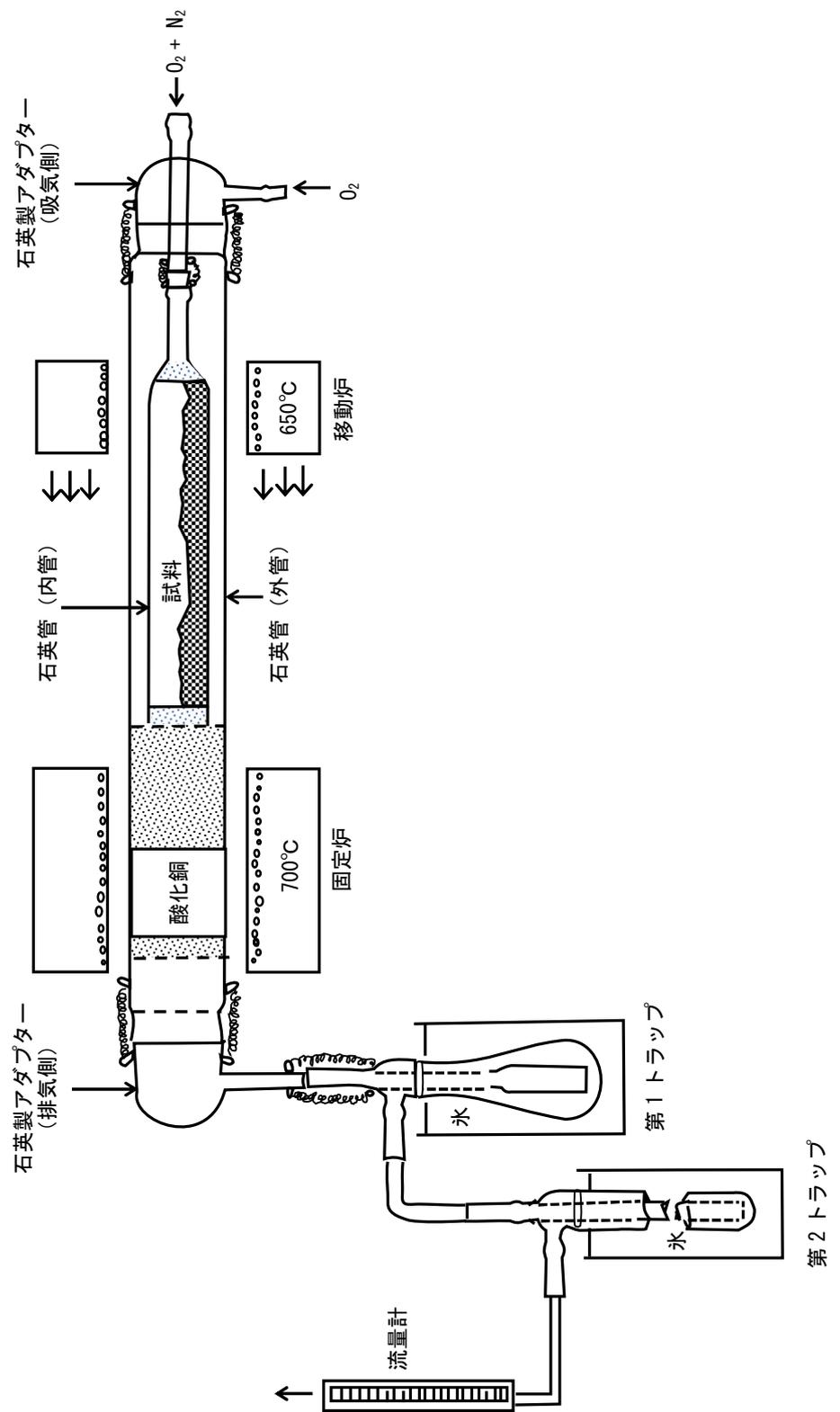


図4.2 有機結合型トリチウム分析用試料燃焼装置の例

### 4.3.2 迅速燃焼法

凍結真空乾燥処理を施した生物試料(米、野菜、牛乳等)を市販の迅速試料燃焼装置を用いて、迅速に燃焼させて燃焼生成水を得る方法であり、これを真空ライン中のコールドトラップに捕集する。

なお、1回の燃焼操作で燃焼可能な試料量は精米 30 g 程度、松葉、魚肉、粉乳試料で 20 g 程度である。これは、各試料の比重及び燃焼用金属容器の容量で制限されるためである。

この項において、次の装置、理化学器材及び試薬・ガスが必要である。

#### (1) 装置

- ・ 市販の迅速試料燃焼装置(図 4.3 参照)
- ・ 真空ライン(図 4.4 参照)

#### (2) 理化学器材

- ・ ウォーターバス

#### (3) 試薬・ガス

- ・ シリカゲル
- ・ 液体窒素またはドライアイス—アセトン等の寒剤
- ・ 酸素ガス(純度 99.999 %)

#### (4) 操作

- ① 試料燃焼容器に分析試料 20 g~30 g を分取し、質量を測る。
- ② 点火ヒューズ(長さ 10 cm)を端子間に接続し、ヒューズが試料に軽く触れるようにセットする。
- ③ 試料燃焼装置の O リングを点検し、所定の位置にセットする。
- ④ 試料燃焼装置のフタを取付金具で確実に取り付ける。
- ⑤ 専用レギュレータ及びガス充填器を用い、試料燃焼装置に酸素ガスを 20 kg/cm<sup>2</sup> まで充填する。
- ⑥ ガス充填が終了したら試料燃焼装置のガス充填側のバルブ及びゲージのバルブを閉じ、ガス充填器を外す。
- ⑦ 点火ケーブルの一端を試料燃焼装置の着火端子に、もう一端を着火装置に接続し、着火スイッチを押して試料を燃焼させる。装置上部が熱くなってくるのを確認する。
- ⑧ 試料燃焼装置が冷えるのを待ってから、さらに燃焼装置の下部を氷で十分に冷却する。
- ⑨ 排気バルブをゆっくり開け、酸素及び燃焼で生成した二酸化炭素を、装置内部が大気圧近くになるまで排出する。
- ⑩ 排気バルブに接続ジョイントを接続し、真空ラインと連結する。
- ⑪ 燃焼装置下部を 70 °C 程度のウォーターバスで加温し、コールドトラップを寒剤で冷却後、燃焼装置の排気バルブを極めてゆっくり開けながら水蒸気をコールドトラップに捕集する。
- ⑫ 2~3 時間捕集を続けた後、全てのバルブを一旦閉める。
- ⑬ トラップから寒剤を取り外し、ゆっくりとバルブ A を開け真空を解除する。

- ⑭ コールドトラップを取り外し、質量を測定する。予め測定しておいた風袋質量を差し引き、回収水分量を求める。
- ⑮ 回収した燃焼生成水は「4.4 試料水の精製」に従って精製した後、測定試料とする。
- ⑯ 燃焼後、試料燃焼容器には炭化物等がこびりついている場合があり、ガスバーナーを用いて数分間加熱すること等により取り除いておく必要がある。<sup>76</sup>

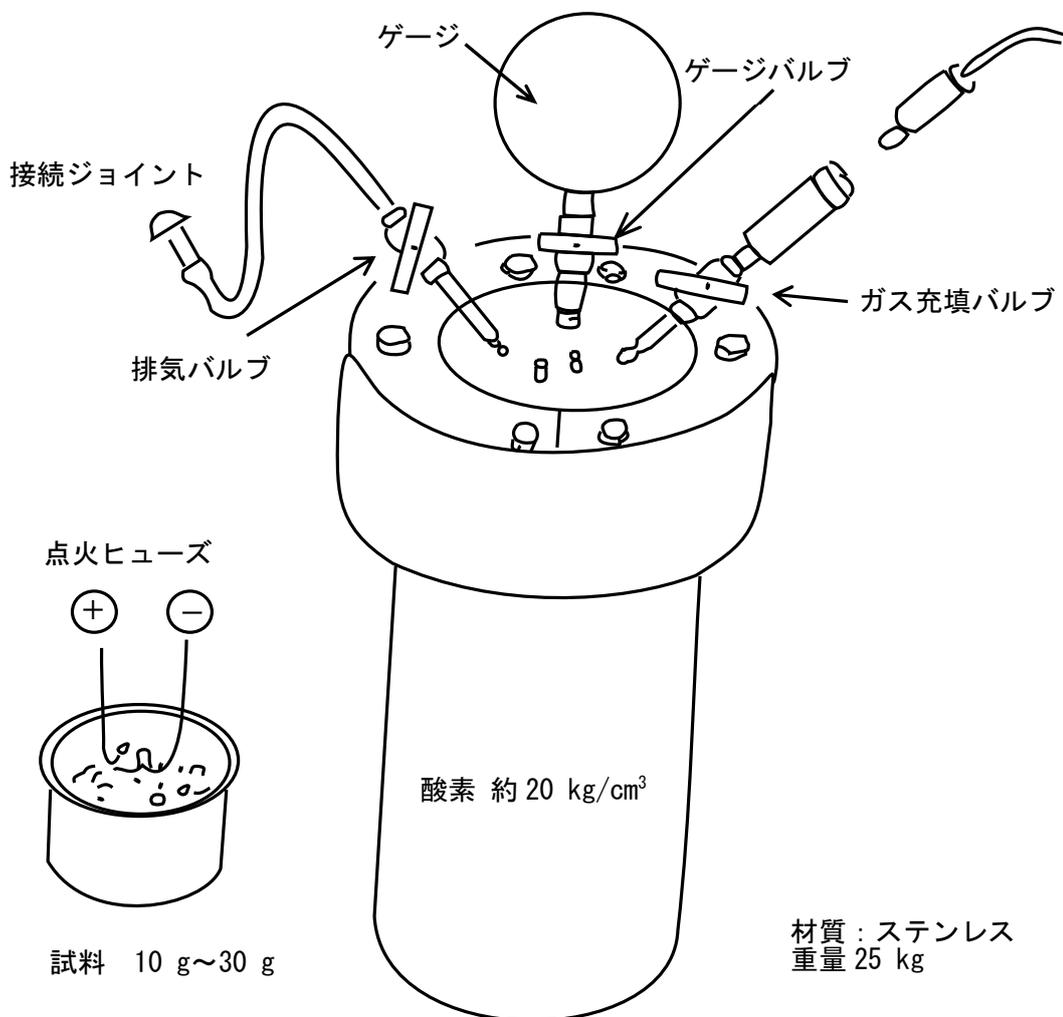


図 4.3 迅速試料燃焼装置(市販品)

<sup>76</sup> 目視で残留物がない場合も、トリチウム濃度の高い試料を燃焼した後は、試料燃焼容器にはメモリー効果があることを考慮して加熱による焼き出しを十分行う必要がある。

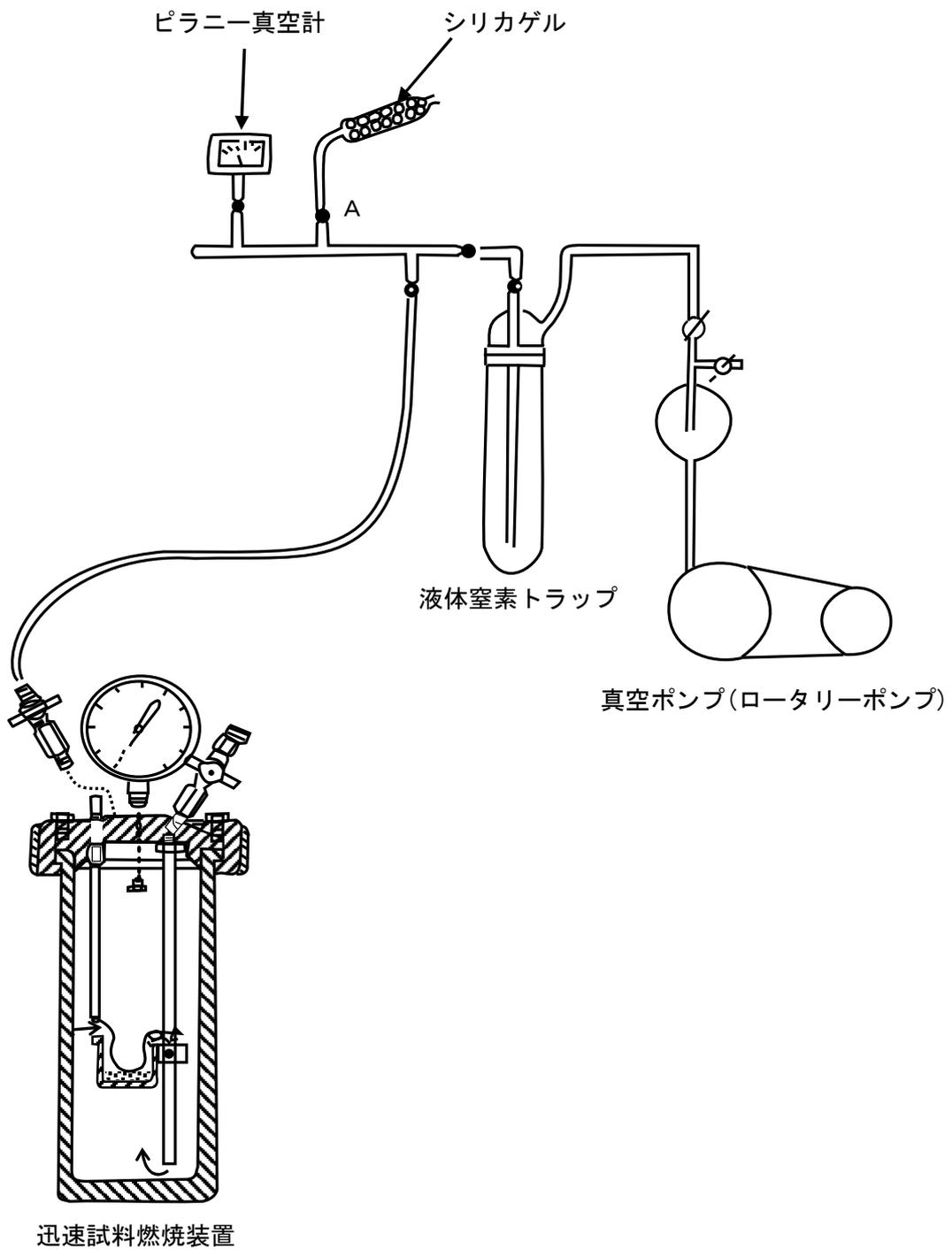


図 4.4 燃焼生成水回収装置の例

## 4.4 試料水の精製

組織自由水及び燃焼生成水に含まれる有機物に、酸化剤を加えて還流することにより湿式分解し、蒸留する方法を示す。

還流については、試料中の有機物の量に応じて省略することも可能である。

### 4.4.1 湿式分解(還流)<sup>77</sup>

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。

#### (1) 理化学器材

- ・ 100 mL ナス型フラスコ
- ・ ビニールテープ
- ・ 径違い管
- ・ ジムロート冷却器
- ・ アルミホイル
- ・ 冷却水用チューブ
- ・ マントルヒータ (100 W)
- ・ 電圧調整器 (なお、マントルヒータに組み込まれている場合は不要である)
- ・ スタンド

還流装置の外観を図 4.5 に示す。

#### (2) 試薬

- ・ 過マンガン酸カリウム (KMnO<sub>4</sub>): JIS 試薬特級
- ・ 沸騰石
- ・ シリカゲル

#### (3) 操作

- ① ガラス器具は予め十分に乾燥させておく。
- ② ナス型フラスコに過マンガン酸カリウム約 0.5 g を加える<sup>78</sup>。
- ③ 分析試料約 70 mL を②のナス型フラスコに加えて振り混ぜ、過マンガン酸カリウムを十分に溶かす。
- ④ 沸騰石を少量加える。
- ⑤ ナス型フラスコに径違い管及びジムロート冷却器<sup>79</sup>を取り付け、スタンドで固定する。
- ⑥ ナス型フラスコの下部にマントルヒータをセットし、電圧調整器に接続する。
- ⑦ 冷却水を流し、電圧調整器の電圧を 65 V に設定し、還流を開始する。
- ⑧ マントルヒータ上部のフラスコ部分に保温用のアルミホイルを巻く。
- ⑨ 還流を 4 時間以上行う。

<sup>77</sup> 還流については、試料中の有機物の量に応じて省略することも可能。

<sup>78</sup> 試料中の有機物含量に応じて添加量を適宜調整する。魚肉類の試料燃焼水の場合は通常の 3 倍～5 倍程度多く添加する必要がある。

<sup>79</sup> ジムロート冷却器の上部口の部分は、シリカゲルを充填したカラムをセットし、外部から水蒸気が入らないようにする。

- ⑩ 過マンガン酸カリウムの色(赤紫色)が残っていない場合には添加量が少ないと考えられるので、再度添加し、⑤～⑨の操作を繰り返す。
- ⑪ 還流終了後、ナス型フラスコに密栓して一晩放置する。

#### 4.4.2 還流済み試料の蒸留

蒸留操作は、「2.2.1 常圧蒸留法」に記載の操作と基本的には同じだが、ここでの蒸留の目的は、不完全燃焼により生じた難燃性有機物の除去である。

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。

##### (1) 理化学器材

- ・ ガラス棒
- ・ pH 試験紙
- ・ リービッチ冷却器
- ・ L字管
- ・ トラップ球
- ・ 100 mL ナス型フラスコ
- ・ アルミホイル
- ・ マントルヒータ(100 W)
- ・ スタンド
- ・ 冷却水用チューブ
- ・ 電圧調整器(なお、マントルヒータに組み込まれている場合は不要である。)
- ・ 接続用クリップ

小型蒸留装置の外観を図 4.6 に示す。なお、燃焼生成水の蒸留時の損失をできるだけ少なくするために小型蒸留装置を用いる。

##### (2) 試薬

- ・ 過酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ): 顆粒状(純度 95 %以上)
- ・ 沸騰石

##### (3) 操作

- ① ナス型フラスコを氷浴中で冷却しながら、過酸化ナトリウムを加え中和する。さらに少量加えアルカリ性にする。pH 試験紙で pH を確認する。
- ② リービッチ冷却器をスタンドで固定し、L字管及びトラップ球を取り付け<sup>80</sup>、クリップで固定する。
- ③ トラップ球の口に①のナス型フラスコを取り付け、L字管側には洗浄・乾燥済みの 100 mL ナス型フラスコまたはフッ素樹脂製バイアルをセットする。
- ④ ナス型フラスコの下部にマントルヒータをセットし、電圧調整器に接続する。
- ⑤ マントルヒータ部分と L字管部分にアルミホイルを巻く<sup>81</sup>。
- ⑥ 冷却水を流し、電圧調整器の電圧を 65 V にセットし、蒸留を開始する。

<sup>80</sup> 還流済みの試料は過マンガン酸カリウムが多量に入っているため、蒸留水に過マンガン酸カリウムが混入し易く、紫色になる。それを防ぐためにトラップ球を組み込む。

<sup>81</sup> マントルヒータ部分は保温用に、L字管部分は埃等が入らないために巻く。

- ⑦ 試料が乾固するまで蒸留する。蒸留終了後、留出液に過マンガン酸カリウムによる着色が見られたら、再度①～⑦の操作を繰り返す<sup>82,83</sup>。
- ⑧ 留出液の pH 及び UV (Ultraviolet、紫外線) 吸収を測定し、中性であること、波長 200 nm 付近にピークが認められないことを確認し、測定試料とする。

---

<sup>82</sup> 常圧蒸留 1 回だけでは、過マンガン酸カリウムの色が消えないことが多いため。

<sup>83</sup> ナス型フラスコに沸騰石を忘れずに加える。

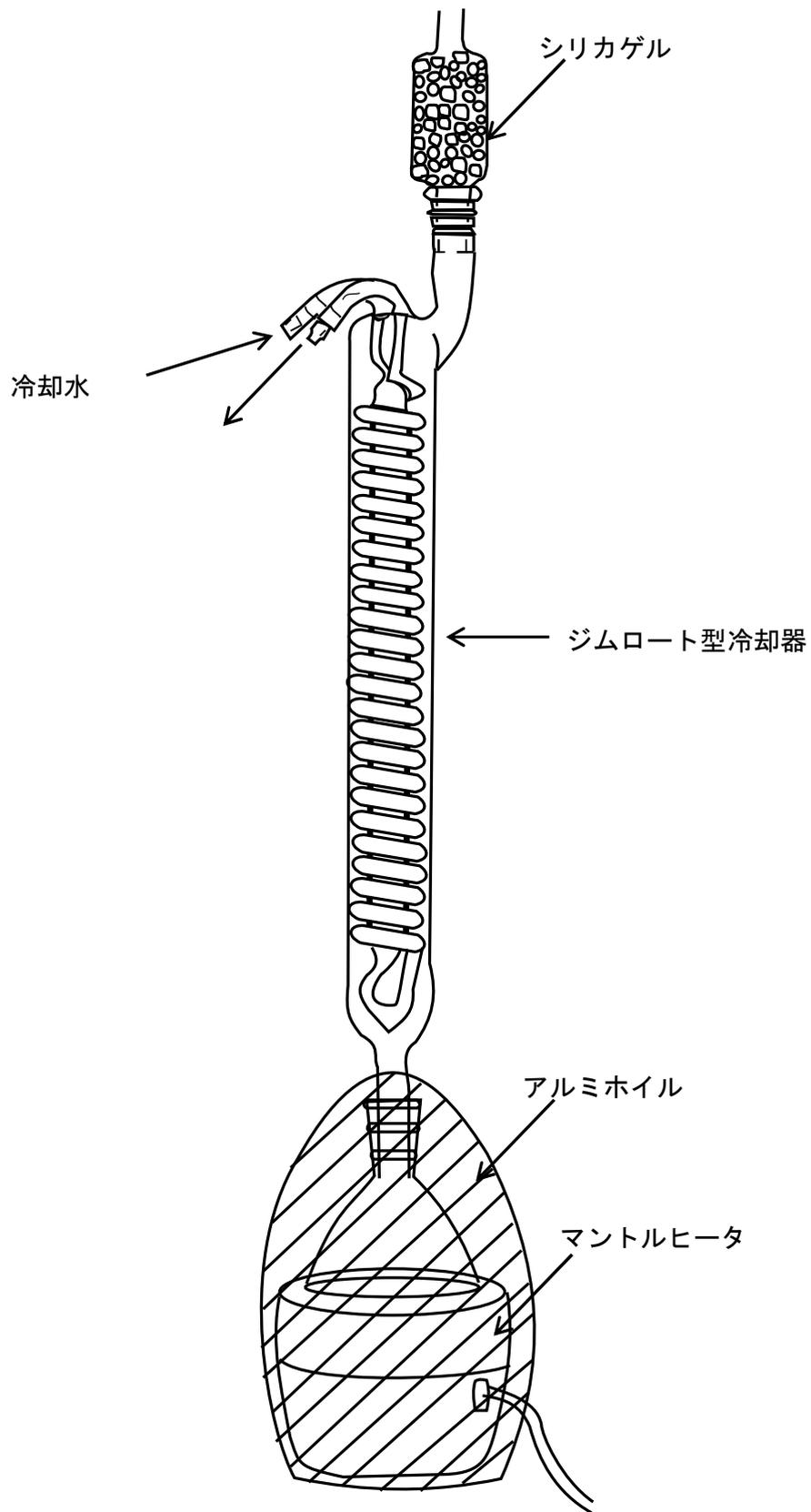


図4.5 還流装置の例

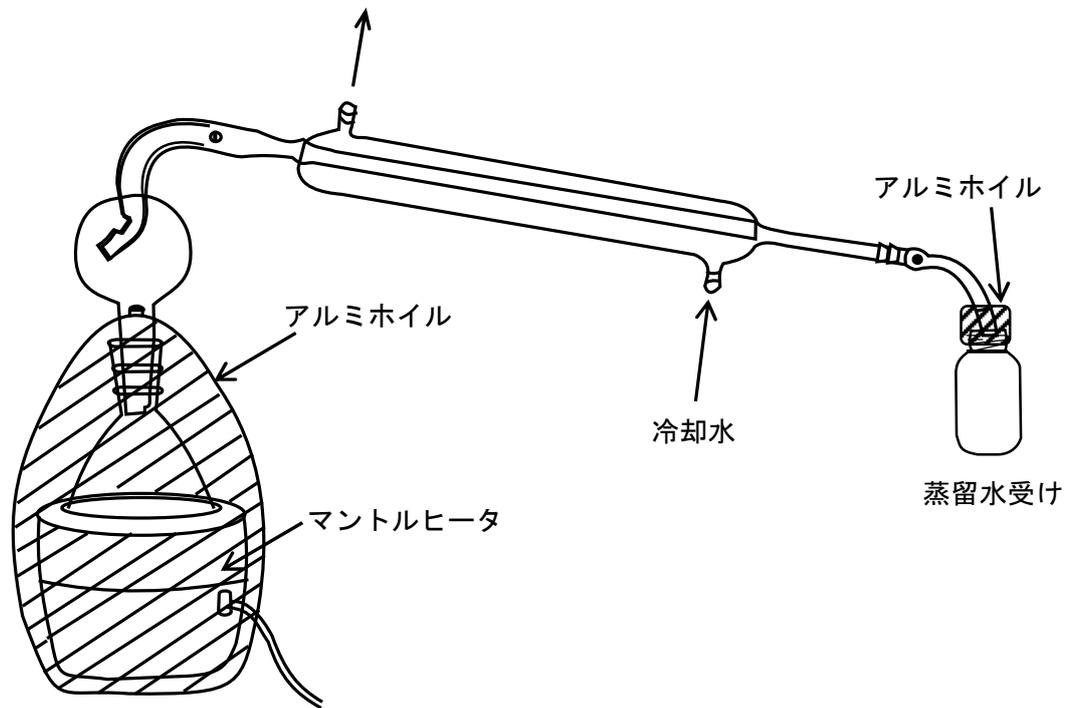


図 4.6 小型蒸留装置の例<sup>84</sup>

<sup>84</sup> 蒸留水受けはナス型フラスコもしくはフッ素樹脂製バイアルを使用する。複数の試料を同時に処理する時は、相互汚染が起らないようにする。開放系の場合は、アルミ箔で覆うのが望ましい。閉鎖系の場合は、加圧状態を避けるために、シリカゲル管を取り付けるのが望ましい。

## 第 5 章 測定条件の設定及び校正

第 2、3 及び 4 章で得られた試料水を、乳化シンチレータと混合して、測定試料を調製し、液体シンチレーションカウンタを用いてトリチウムを測定する。その際に、放射線による液体シンチレータの発光量は夾雑物である水分子自身の存在によっても減光する。その減光の程度をクエンチングといい、標準試料を用いて補正する必要がある。測定試料の計数効率を決定するため、あらかじめクエンチングレベルの異なるいくつかの標準試料を用いて、トリチウム計数効率とクエンチングレベルの指標値との関係曲線であるクエンチング補正曲線を作成する必要がある。

### 5.1 クエンチング補正曲線作成用標準試料の調製

クエンチング補正曲線作成用標準試料は、クエンチングレベルの異なる 5～10 個で 1 セットとなるもので、実際の測定試料の調製法に合わせた方法で作製することが望ましく、想定される測定試料のクエンチングレベルの範囲をカバーする必要がある。

含水率を変化させて作製する方法について、容量 100 mL の測定容器を用いた場合の調製法を以下に示す。作製する測定試料の条件は、使用する乳化シンチレータのサンプル保持量により判断する。なお、容量 20 mL の測定バイアルを用いる場合は、含水率が同じになるように、トリチウム標準溶液と乳化シンチレータの添加量を変化させて作製すれば良い。

#### 5.1.1 調製方法

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。

##### (1) 理化学器材

- ・ フッ素樹脂製バイアル(容量 100 mL、内ブタ付)5 個～10 個
- ・ 天秤(最小目盛 0.0001 g のもの)
- ・ メスシリンダー(容量 20 mL 及び 50 mL)
- ・ 定量ピペット
- ・ ピペットチップ
- ・ ウォーターバス(必要に応じて用いる。)

##### (2) 試薬

- ・ トリチウム標準溶液(トリチウム濃度  $1 \times 10^3$  Bq/g 程度のもの、約 10 mL、校正事業者より購入できる。)
- ・ 乳化シンチレータ(市販品)
- ・ 純水(無トリチウム水でなくてもよい)、無トリチウム水

##### (3) 操作

- ① バイアルの質量をフタ付きで測定する。
- ② 計数率が 5000 cpm 以上になるようにトリチウム標準溶液を入れる。含水率が増えるに従って、計数効率は低下する。

- ③ 例えば、全水量 10 mL(トリチウム標準溶液+希釈純水、以下同じ)の場合には、計数効率 は 30 %程度であり、全水量 55 mL では計数効率は 20 %程度となる。この場合、5000 cpm 以上にするためには、 $1 \times 10^3$  Bq/g の標準溶液であれば、1 g~2 g の量を必要とする。
- ④ 標準溶液を分取後、すばやくフタを閉め質量を測定する。その際、標準溶液の量は比重 1 として計算する。
- ⑤ 各バイアルに先の標準溶液と合わせて、10、20、30、35、40、45、50、52 及び 55 mL となるように純水を加える。
- ⑥ 各バイアルに、合計で 100 mL になるように乳化シンチレータを加える。調製結果の一例を表 5.1 に示す。
- ⑦ 測定容器にフタをし、軽く振とうする。
- ⑧ 加温が不要なシンチレータの場合、測定容器を振り混ぜるだけで均一に混合できる。加温が必要なシンチレータの場合は、ウォーターバスを用い、測定容器を 50 °C前後の温湯に浸け加温しながら、混合液が一旦透明になるまで振とう混合する。加温しすぎた場合、白く乳化するが、その後冷えてくると透明になる。使用前に乳化シンチレータの取扱説明書等で確認する。
- ⑨ 試料調製後、測定器内または冷暗所に一昼夜放置した後計測する<sup>85</sup>。

## 5.2 バックグラウンド試料の調製

トリチウムを測定する場合、乳化シンチレータ、測定容器、測定器等に起因するバックグラウンド計数率を、試料の計数率から差し引く必要がある。

このため、無トリチウム水を用いて、測定の都度試料水と同様の組成(含水率)になるようにバックグラウンド試料を調製する。

無トリチウム水としては、深層地下水、深海水、天然ガスの燃焼水等が用いられており、予め蒸留精製する必要がある。

また、使用する無トリチウム水は、本マニュアルに記載した電解濃縮法により精密分析を行い(検出下限レベル:60 mBq/L~70 mBq/L)、トリチウムが検出されないことを確認した上で使用する必要がある。

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。

### (1) 理化学器材

- 測定容器(フッ素樹脂製(容量 100 mL)、低カリウムガラス製(容量 20 mL)、ポリエチレン製(容量 20 mL、145 mL)等の容器を使用する。)
- ウォーターバス(必要に応じて使用する。)

### (2) 試薬

- 無トリチウム水

<sup>85</sup> 作製した標準試料の保管は、測定器内(15 °C前後)と同じような冷暗所で保管する。また、半年~1年間程度の長期にわたり保管していた標準試料は、含水率が少ない程、あるいは大きい程ゲルの状態が不安定で変質しているおそれがある。質量やクエンチングの指標値に変化がないことを、使用前に確認しておく必要がある。

・ 乳化シンチレータ(市販品を使用する。[解説 D]参照)

### (3) 操作

- ① 無トリチウム水量は使用する液体シンチレーションカウンタ及び測定容器により定まる最適計測液量に液体シンチレータの最適水保持率を乗じて得られた量とする<sup>86</sup>。
- ② 具体例としては、乳化シンチレータを用い、100 mLの測定容器を用いた時は、無トリチウム水量40～50 mL、乳化シンチレータ量60～50 mL、合わせて計測量100 mLとすればよい。20 mLの測定容器を用いた時は、無トリチウム水量8～10 mL、乳化シンチレータ量12～10 mL、合わせて計測量20 mLとすればよい。
- ③ 使用する乳化シンチレータによっては、二相に分離しやすい混合割合があるので、この範囲での混合は避けるべきである<sup>87</sup>。
- ④ 無トリチウム水量を正確に分取し(水の比重:1 g/cm<sup>3</sup>)、測定容器に移す。
- ⑤ 無トリチウム水に乳化シンチレータを自動ビュレット等により正確に加えて混合し、①に示す最適計測液量とする。
- ⑥ 測定容器にフタをし、軽く振とうする。
- ⑦ 加温が不要なシンチレータの場合、測定容器を振り混ぜるだけで均一に混合できる。加温が必要なシンチレータの場合は、ウォーターバスを用い、測定容器を50℃前後の温湯に浸け加温しながら、混合液が一旦透明になるまで振とう混合する。加温しすぎた場合、白く乳化するが、その後冷えてくると透明になる。使用前に乳化シンチレータの取扱説明書等で確認する。
- ⑧ 測定容器の外側を蒸留水で洗浄後、ペーパータオル等で水・手垢等を拭き、冷暗所に静置し、試料を安定させる(静置時間については「6.1 測定試料の調製」を参照)。

<sup>86</sup> 最適計測液量は、使用する液体シンチレーションカウンタ及び測定容器により多少異なるため、より高い計数効率を求めたいときは、あらかじめ最適計測液量及び乳化シンチレータの最適水保持率を検討することが必要である。

最適計測液量は通常、(計数効率)×(計測液量)の数値が最大になるようにする。

同様に乳化シンチレータの最適水保持率は、(計数効率)×(水保持率)の数値が最大になるようにする。

<sup>87</sup> 使用する乳化シンチレータの取扱説明書を参照のこと。

表 5.1 トリチウム効率用標準試料調製シート

Total 水量 (mL)	100 mL <sup>ハ</sup> イアル (フタ付き) +HTO (g)	100 mL <sup>ハ</sup> イアル (フタ付き) (g)	HTO (g)	HTO 放射能量 (Bq)	HTOの減衰補正後の値 D. F. (Decay Factor) =0. 813386(202X年X月XX日)				備考
					HTO放射能量 (Bq)	計数率 (cpm)	Eff <sup>*1</sup> (%)	クエンチング の指標値 <sup>*2</sup>	
10	50. 7998	45. 7562	5. 0436	995. 10	809. 40	13990. 46	28. 81	3. 87	
20	50. 7625	45. 3278	5. 0499	996. 35	810. 41	13820. 98	28. 42	3. 52	
30	50. 3856	45. 3278	5. 0578	997. 90	811. 68	13324. 16	27. 36	3. 14	
40	50. 6342	45. 5654	5. 0688	1000. 07	813. 45	12399. 01	25. 40	2. 77	
45	50. 7445	45. 6823	5. 0622	998. 77	812. 39	11726. 58	24. 06	2. 57	
50	50. 3546	45. 3227	5. 0319	992. 79	807. 52	11010. 81	22. 73	2. 37	
52	50. 8765	45. 7997	5. 0768	1001. 65	814. 73	10670. 21	21. 83	2. 25	
55	49. 5621	45. 2914	4. 2707	842. 61	685. 37	8573. 61	20. 85	2. 13	

効率用標準溶液の原液の濃度：197. 3 Bq/g (202X年XX月XX日)

\*1 Eff：Efficiency、計数効率

\*2 クエンチングの指標値：外部標準線源を用いたときのクエンチングの程度を表す指標値 (5. 3. 2を参照)。

## 5.3 測定条件の設定

「5.1 クエンチング補正曲線作成用標準試料の調製」で調製したクエンチング補正曲線作成用標準試料及び「5.2 バックグラウンド試料の調製」で調製したバックグラウンド試料を用いて、トリチウム測定最適ウインドウ(エネルギーに相当)の設定及びクエンチング補正曲線の作成法について示す。

### 5.3.1 性能指数(FOM)に基づく測定条件の設定

環境試料のような低レベル放射能を測定する場合には、**計数の統計による不確かさ**をできるだけ小さくするような測定条件の設定が望ましく、その目安として、FOM(Figure of Merit、性能指数)が用いられる。計数効率を $E$ (%)、バックグラウンド計数率を $B$ (cpm)とすると、

$$FOM = \frac{E^2}{B}$$

で定義される。この値が最大となるように、増幅器のゲイン、下限(Lower Level Discriminator; LLD)及び上限のディスクリミネータ(Upper Level Discriminator; ULD)を設定し、**計数の統計による不確かさ**をできるだけ小さくするような測定条件とする。現在市販されている液体シンチレーションカウンタは、マルチチャンネル波高分析器を内蔵したものが一般的であり、測定中にそのスペクトルを画面上で確認することができる。

以下、**液体シンチレーションカウンタ**を用いた場合のトリチウム測定用チャンネルの測定ウインドウの設定手順を示す。

#### (1) ゲインの設定

ゲインの設定は不要。トリチウム測定に最適なゲインに自動設定される。

#### (2) 測定ウインドウの設定(LLD及びULD)

- ① 試料と同程度のクエンチングを示す標準試料(40%～50%含水率)及びバックグラウンド用試料(40%～50%含水率)の2試料をサンプルチェンジャーにセットする<sup>88</sup>。
- ② 液体シンチレーションカウンタの測定条件をトリチウム測定用チャンネルに設定<sup>89</sup>する。
- ③ 40%あるいは50%含水率の標準試料を10分から数十分間測定し、トリチウムの $\beta$ 線スペクトルを画面上で確認する(図5.1参照)。
- ④ 画面上でULDのカーソルを全スペクトルを含むエネルギーに設定し、LLDを0.1、0.2、0.3、0.4、…と変化させ、その都度計数率を求め、標準試料のトリチウム添加量(Bq)で除して計数効率を求める。これをリニアグラフ上にプロットし、計数効率 **$E$ (%)**が減少しはじめるLLDを見だし、そこに固定する。

<sup>88</sup> 測定開始の約1時間以上前に行う。これは測定バイアルの静電気の影響を避け、試料の温度を一定にするためである。

<sup>89</sup> 使用している測定機器の取扱説明書を参照すること。

- ⑤ カーソルを ULD に切り替え、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0…10.0 keV と 0.5 keV 毎<sup>90</sup>に順次移動させ、その都度 LLD、ULD 間の積算カウントを記録し、計数率(cpm)を求める。
- ⑥ 標準試料のトリチウム添加量(Bq)で、⑤で求めた計数率を除し、計数効率E(%)を求める。
- ⑦ リニアグラフ上に ULD に対する計数効率の変化をプロットする(図 5.2 参照)。
- ⑧ 40 %~50 %含水率の標準試料を検出部から取り出し、同じ含水率で調製したバックグラウンド用試料を検出部に入れ、900 分間測定を行う。バックグラウンドスペクトルを画面上で確認する(図 5.1 参照)。
- ⑨ ④で設定した LLD に固定し、⑤と同様に ULD を変化させて ULD に対するバックグラウンド計数率B(cpm)の変化のグラフを作成する(図 5.2 参照)。
- ⑩ ULD に対するバックグラウンド計数率B(cpm)をグラフ上から読み取り、FOM 値を計算する。

$$FOM = \frac{E^2}{B}$$

- ⑪ リニアグラフ上に、ULD に対する FOM の変化をプロットし、この値を最大にする ULD に設定する(図 5.2 参照)。

なお、最適ウィンドウ自動決定機能を有する機種の場合、上記操作による最適ウィンドウ設定を自動化することができる。操作法は、該当する液体シンチレーションカウンタの取扱説明書を参照されたい。

<sup>90</sup> ULD をさらに細かく 0.2 keV 程度毎に移動させてもよい。

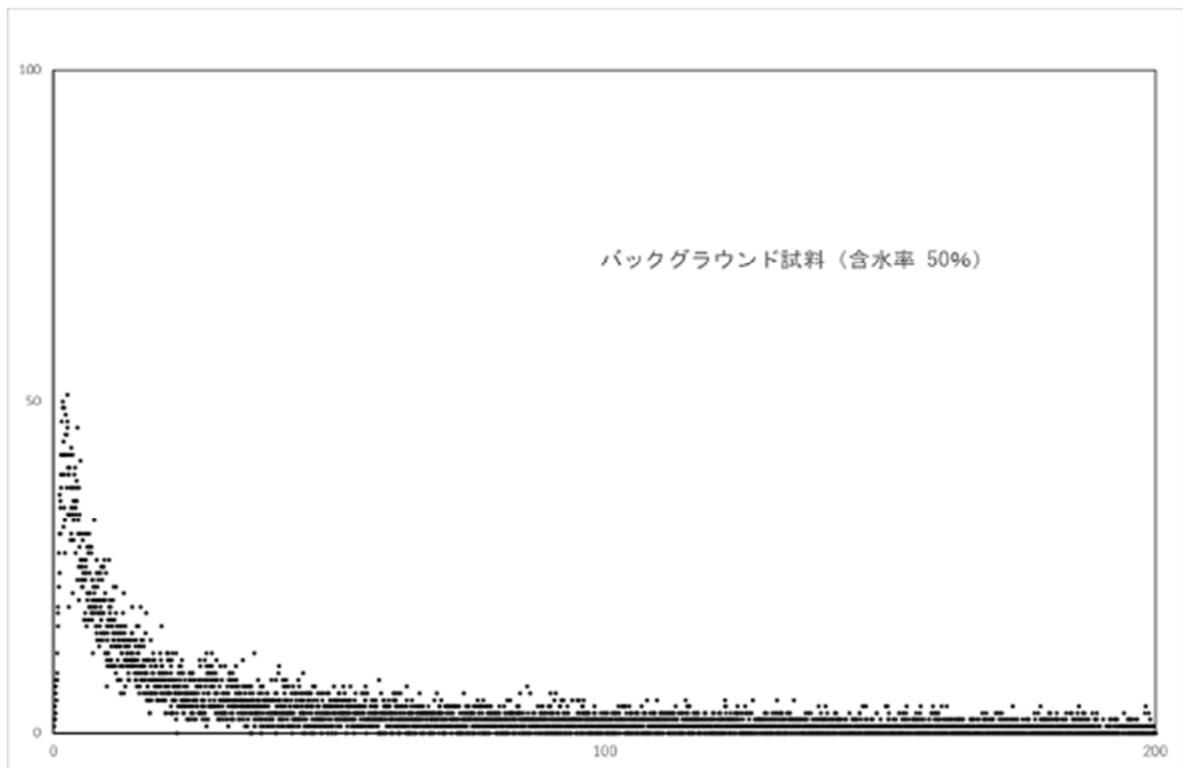
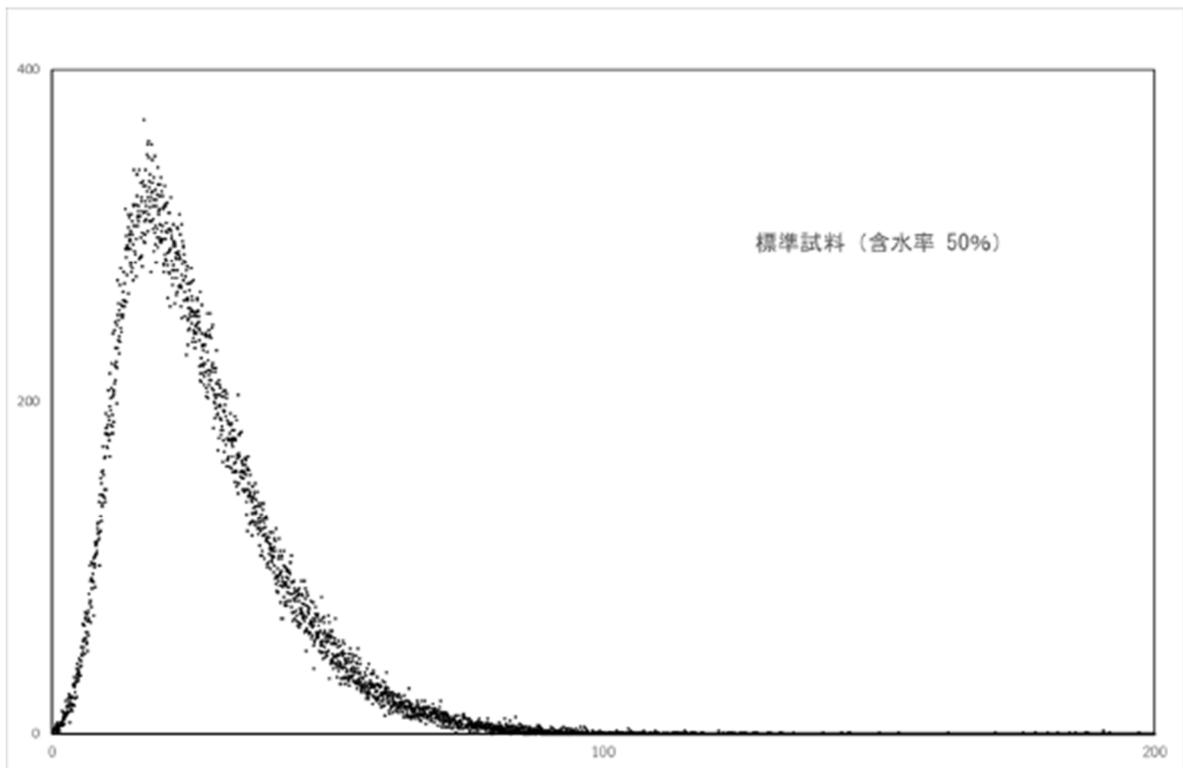


図 5.1 トリチウム標準試料及びバックグラウンド試料のスペクトル例

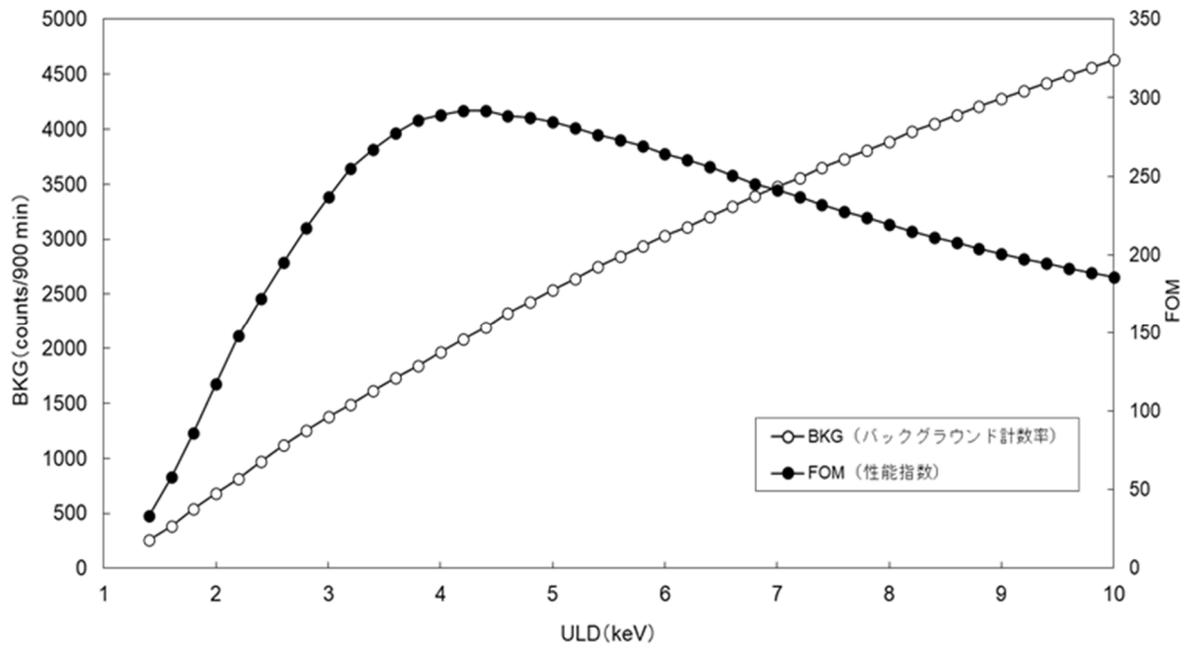
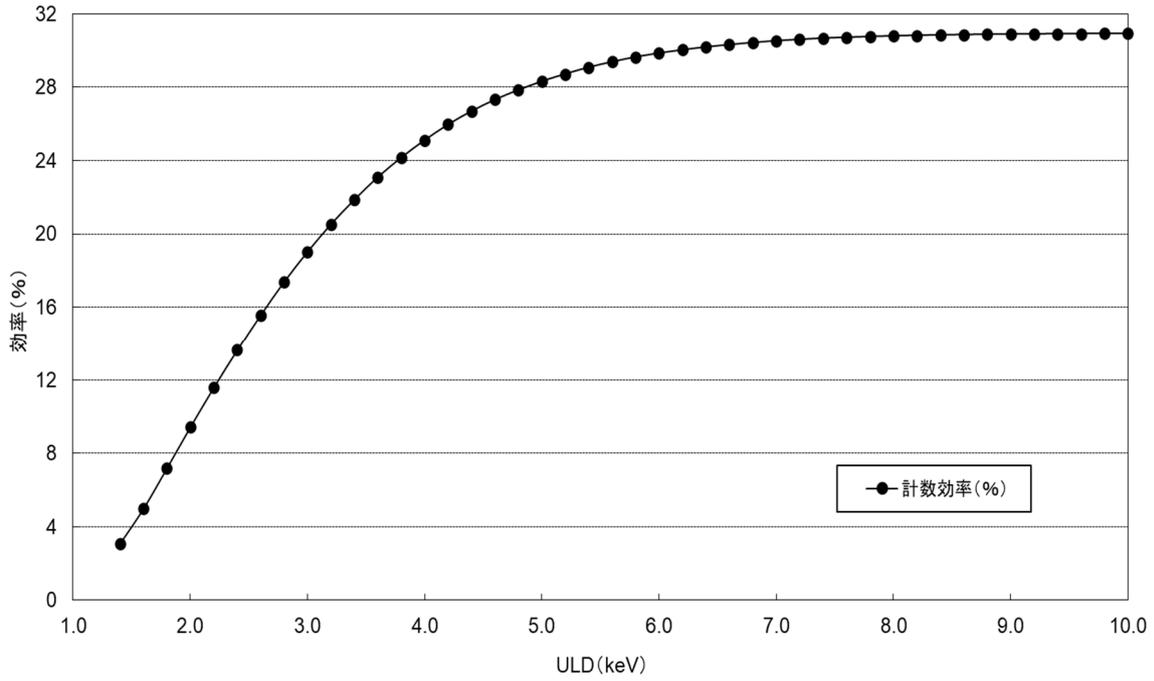


図 5.2 FOM を指標とする最適ウィンドウの設定

### 5.3.2 外部標準線源を用いたクエンチングの指標値測定条件の設定

試料を一定強度の $\gamma$ 線源( $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{133}\text{Ba}$ 等)で照射し、シンチレータとの相互作用で発生するコンプトン電子の波高スペクトルを用いて、その異なるエネルギー領域で観測される計数の比をクエンチングレベルの指標値として得ることにより、試料のクエンチングの度合いを把握することができる。最近の液体シンチレーションカウンタは、クエンチングの指標値を得るための測定をトリチウム測定と前後してその都度モニターすることができ、試料の計数効率の時間的変化を正確に補正することができる。

また、コンプトン電子のエネルギー分布はトリチウムの $\beta$ 線のそれよりもかなり高いので、クエンチングの指標値を得るための測定用チャンネルはトリチウム測定用チャンネルとは別に設定される。トリチウム測定条件の設定と同様、クエンチングの指標値を得るための測定条件を設定することは可能であるが、納入時や保守点検時にメーカーが設定した条件でクエンチングの指標値の測定を実施して差し支えない<sup>91</sup>。

これらの測定機器は、トリチウム測定とクエンチングの指標値を得るための測定を交互に行うことができ、試料の状態を逐次モニターすることができる(図 5.3 参照)。

---

<sup>91</sup> まず、外部 $\gamma$ 線源( $^{137}\text{Cs}$ )が測定試料の近傍に挿入され、 $\gamma+\beta$ ( $\gamma$ 線によるコンプトン電子スペクトルと試料中のトリチウムによる $\beta$ 線スペクトルの和)のスペクトルが測定(通常 1 分間)され、続いて外部 $\gamma$ 線源が外されて $\beta$ 線(トリチウムによる $\beta$ 線のみ)のスペクトルが測定(通常 1 分間)される。次に各チャンネルにおいて、 $\gamma+\beta$ の計数値から $\beta$ のみの計数値が減算され、 $\gamma$ 線のみによるコンプトンスペクトルが得られる。このコンプトンスペクトルを用いて得られるクエンチングの指標値は、メーカーやモデル等により算出方法が異なるので、詳細は使用している測定機器の取扱説明書等を参考にすること。

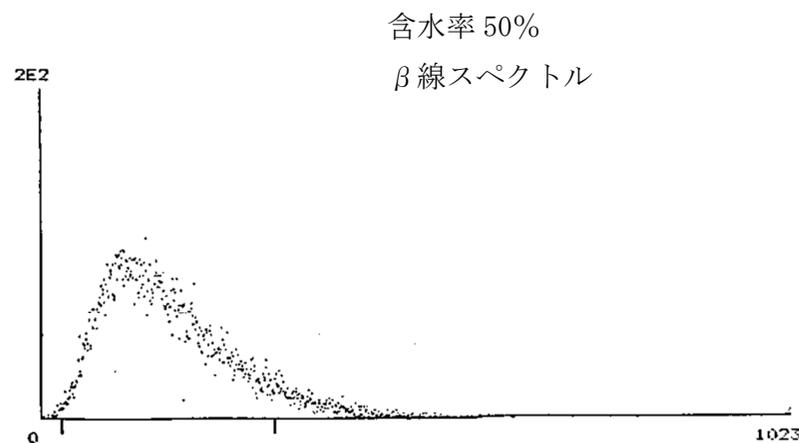
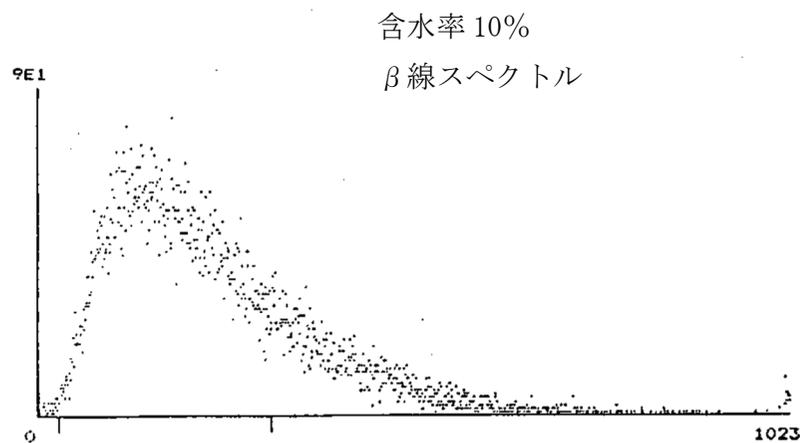
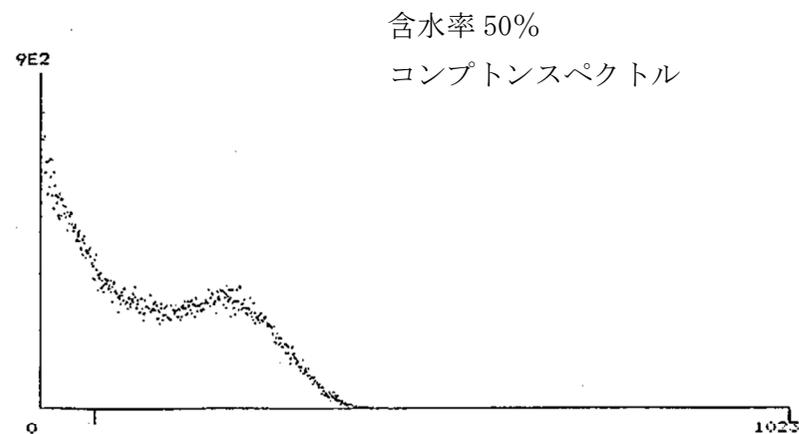
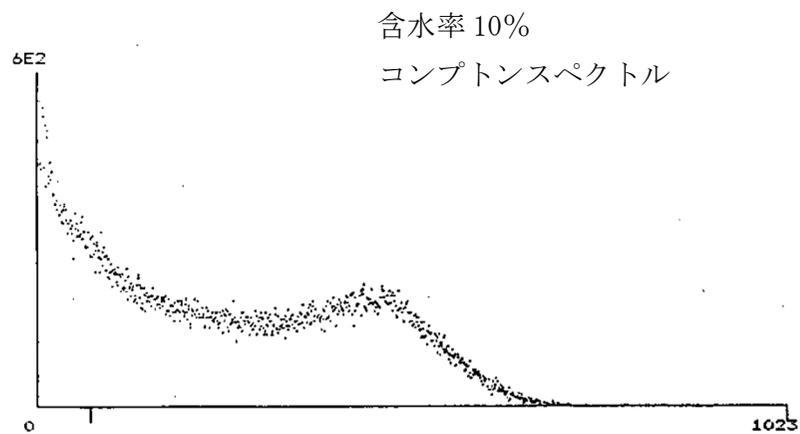


図 5.3 クエンチングに伴うスペクトルの変位の一例

## 5.4 校正-クエンチング補正曲線の作成

「5.1 クエンチング補正曲線作成用標準試料の調製」で作製したクエンチング標準試料を、「5.3 測定条件の設定」で設定した測定条件で測定し、トリチウムの計数効率とクエンチングレベルの指標値との関係曲線を得る。クエンチング補正曲線の作成手順を以下に記載する。

- ① 標準試料をターンテーブル上に、含水率の少ない方あるいは多い方から順番に並べる。
- ② トリチウムの測定チャンネル(LLD、ULD)及びクエンチングの指標値の測定チャンネル(LLD)を、「5.3.1 性能指数(FOM)に基づく測定条件の設定」及び「5.3.2 外部標準線源を用いたクエンチングの指標値測定条件の設定」で決定した、あるいは予め決められた測定条件に設定する。
- ③ 各標準試料について、トリチウム測定を10分～数十分間行い、得られた計数率(cpm)をトリチウム添加量(Bq)で除し、計数効率 $E$ (%)を計算する。  
また、トリチウム測定の前に測定されるクエンチングの指標値を打ち出し結果より読み取り記録する。
- ④ リニアグラフの縦軸に計数効率 $E$ (%)を、横軸にクエンチングの指標値をとり、全データをプロットする。クエンチングの指標値を変数として、効率曲線(クエンチング補正曲線)を、2次式あるいは3次式と仮定し、最小二乗法により数値式として表示しておく(図5.4参照)。

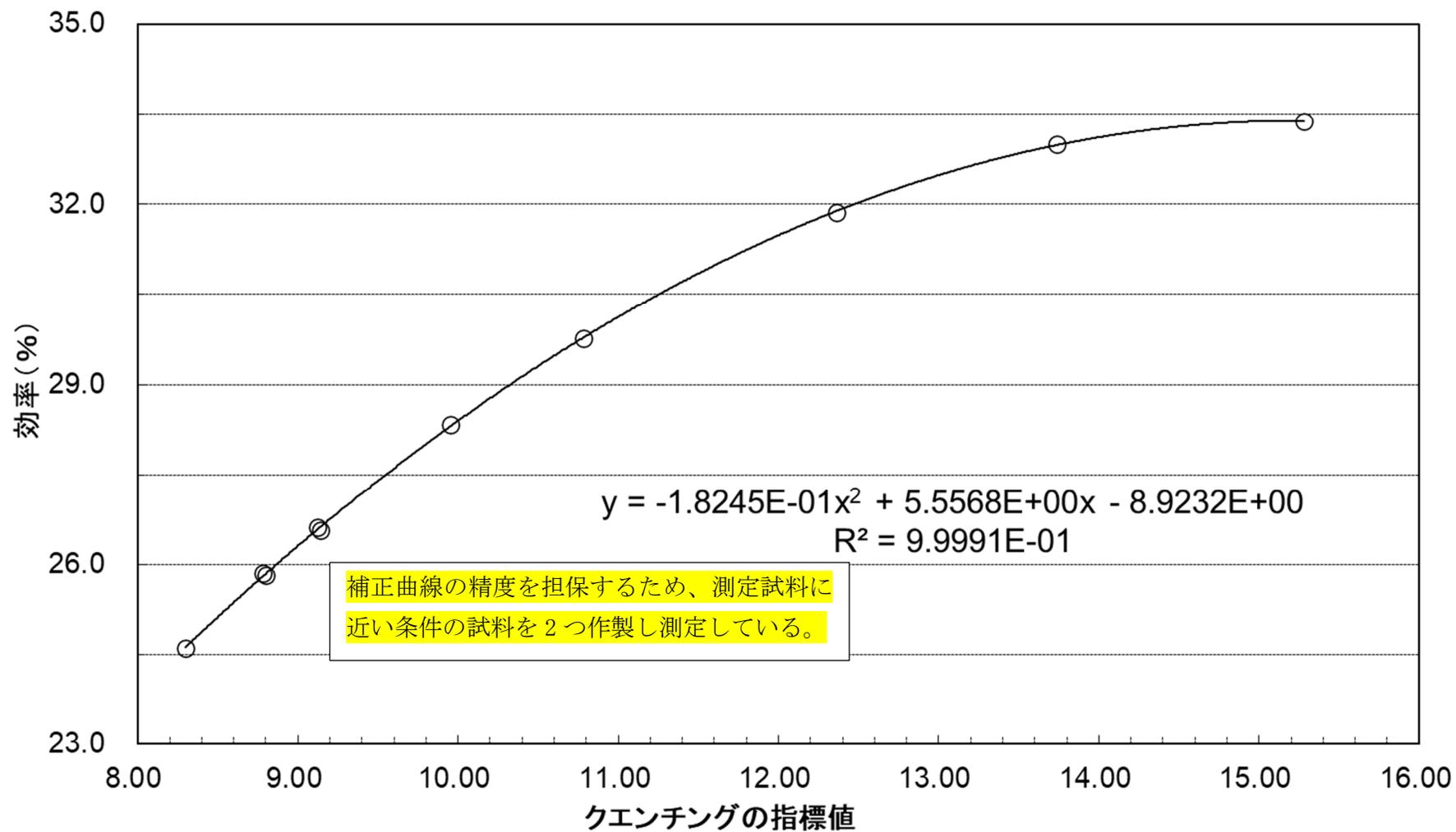


図 5.4 クエンチング補正曲線の例

## 第 6 章 測定

第 2、3 及び 4 章で得られた試料水を、乳化シンチレータと混合して測定試料を調製し、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタを用いて、トリチウムを測定する。

### 6.1 測定試料の調製

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。

#### (1) 理化学器材

- ・ 測定容器(フッ素樹脂製(容量 100 mL)、低カリウムガラス製(容量 20 mL)、ポリエチレン製(容量 20 mL、145 mL)等の容器を使用する。)
- ・ ウォーターバス(必要に応じて使用する。)

#### (2) 試薬

- ・ 乳化シンチレータ(市販品)を使用する。[解説 D]参照)

#### (3) 操作

- ① 試料水量は使用する液体シンチレーションカウンタ及び測定容器により定まる最適計測液量に液体シンチレータの最適水保持率を乗じて得られた量とする<sup>92</sup>。
- ② 具体例としては、乳化シンチレータを用い、100 mL の測定容器を用いた時は、試料水量 40 mL～50 mL、乳化シンチレータ量 60 mL～50 mL、合わせて計測量 100 mL とすればよい。20 mL の測定容器を用いた時は、試料水量 8 mL～10 mL、乳化シンチレータ量 12～10 mL、合わせて計測量 20 mL とすればよい。
- ③ 使用する乳化シンチレータによっては、二相に分離しやすい混合割合があるので、この範囲での混合は避けるべきである<sup>93</sup>。
- ④ 試料水量を正確に分取し(水の比重:1 g/cm<sup>3</sup>)、測定容器に移す。
- ⑤ 試料水に乳化シンチレータを自動ビュレット等により正確に加えて混合し、①に示す最適計測液量とする。
- ⑥ 測定容器にフタをし、軽く振とうする。
- ⑦ 加温が不要なシンチレータの場合、測定容器を振り混ぜるだけで均一に混合できる。加温が必要なシンチレータの場合は、ウォーターバスを用い、測定容器を 50 °C 前後の温湯に浸け加温しながら、混合液が一旦透明になるまで振とう混合する。加温しすぎた場合、白く乳化するが、その後冷えてくると透明になる。使用前に乳化シンチレータの取扱説明書等で確認する。

<sup>92</sup> 最適計測液量は、使用する液体シンチレーションカウンタ及び測定容器により多少異なるため、より高い計数効率を求めたいときは、あらかじめ最適計測液量及び乳化シンチレータの最適水保持率を検討する必要がある。最適計測液量は通常、(計数効率)×(計測液量)の数値が最大になるようにする。

同様に乳化シンチレータの最適水保持率は、(計数効率)×(水保持率)の数値が最大になるようにする。

<sup>93</sup> 使用する乳化シンチレータの取扱説明書を参照のこと。

⑧ 測定容器の外側を蒸留水で洗浄後、ペーパータオル等で水・手垢等を拭き、冷暗所に静置し、試料を安定させる。⑤～⑦の混合・振とう直後に計測すると化学ルミネセンスによる擬似計数などにより、異常に高い計数値が得られることや計数値のバラツキが大きくなることがあるので注意する必要がある。バックグラウンド用測定試料と乳化シンチレータ (Ultima Gold LLT 及び Ultima Gold uLLT を使用) をフッ素樹脂製バイアル内で混合した直後 (静電気除去スプレー使用) に1回 60分測定を1週間 (168回) 繰り返した検討実験の結果を図 6.1～図 6.4 に示す。測定回数1回目～4回目 (4時間) までは高い計数率が認められた。その主な原因として、化学ルミネセンス及び静電気の影響が考えられるが、それらの減衰は比較的早く、5時間程度経過すれば安定した計数率が得られた (図 6.1、図 6.2)。さらに、その後の1週間で計数率が緩やかに減少する傾向が見られた (図 6.3、図 6.4)。測定試料調製後一昼夜から約1週間は測定器内または 15℃程度に設定したインキュベータ (恒温器) 内に放置した後、測定を開始した方がより安定した計数率が得られる。速報性が求められる場合には静置時間を5時間程度とすることも有効であると考えられるが、この結果は一例であり、シンチレータや容器、静置環境によって、計数率が安定する時間は変化する可能性があるため、各分析機関において同様の検討を実施し、目的とする検出レベルを考慮して、静置時間の妥当性を確認する必要がある。

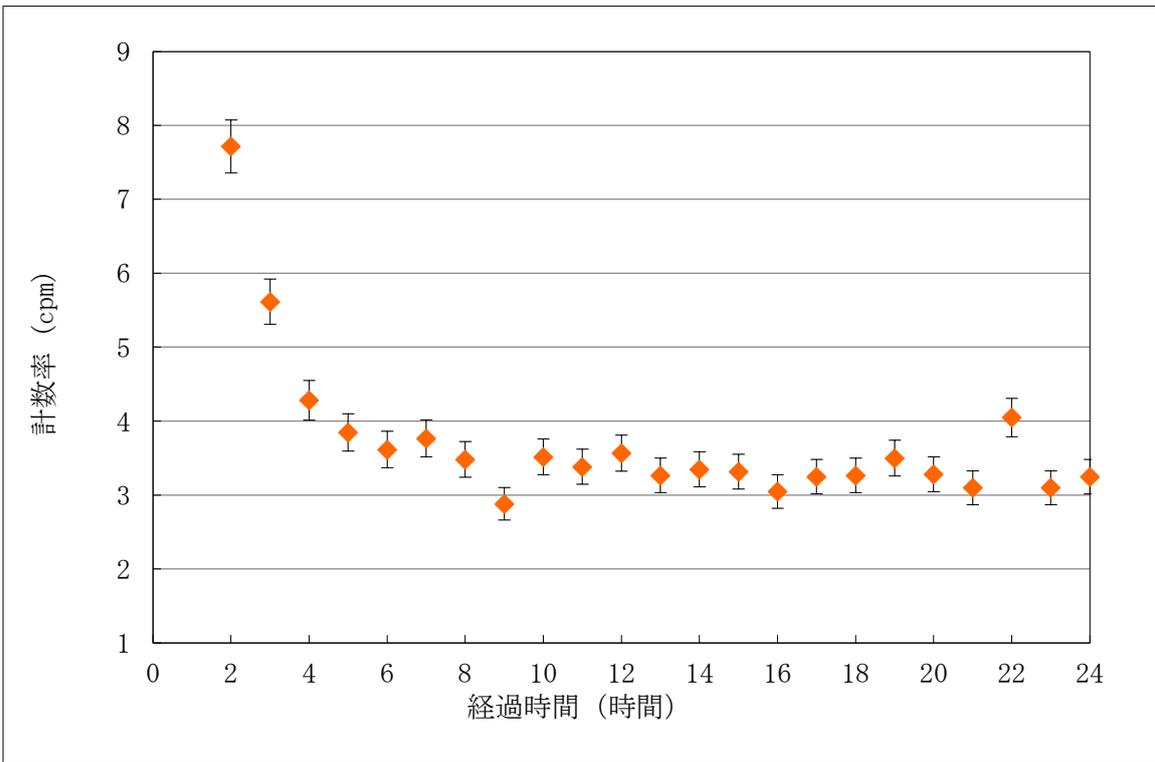


図 6.1 Ultima Gold LLT 混合直後からの計数率の経時変化 (2\* - 24 時間)

※1回目 (最初の 60 分) の測定値は 170.983 cpm と高い値を示したため、2回目以降の縦軸を拡大した。

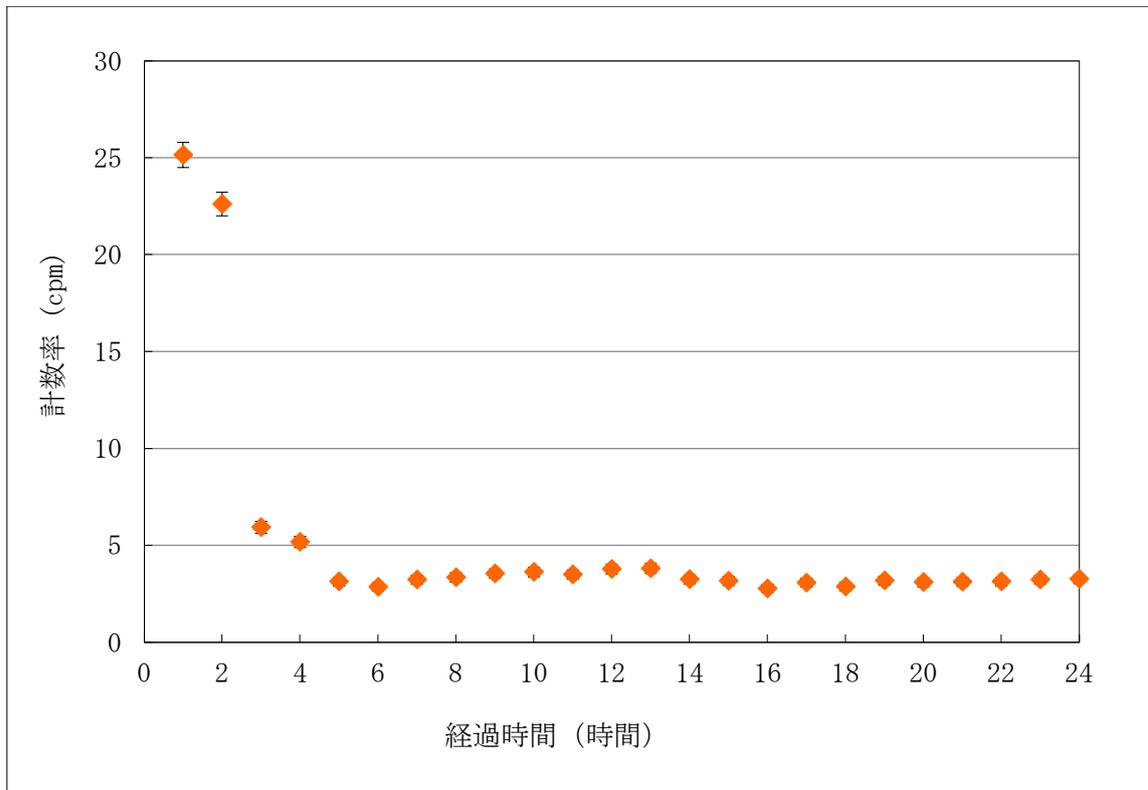


図 6.2 Ultima Gold uLLT 混合直後からの計数率の経時変化 (1 - 24 時間)

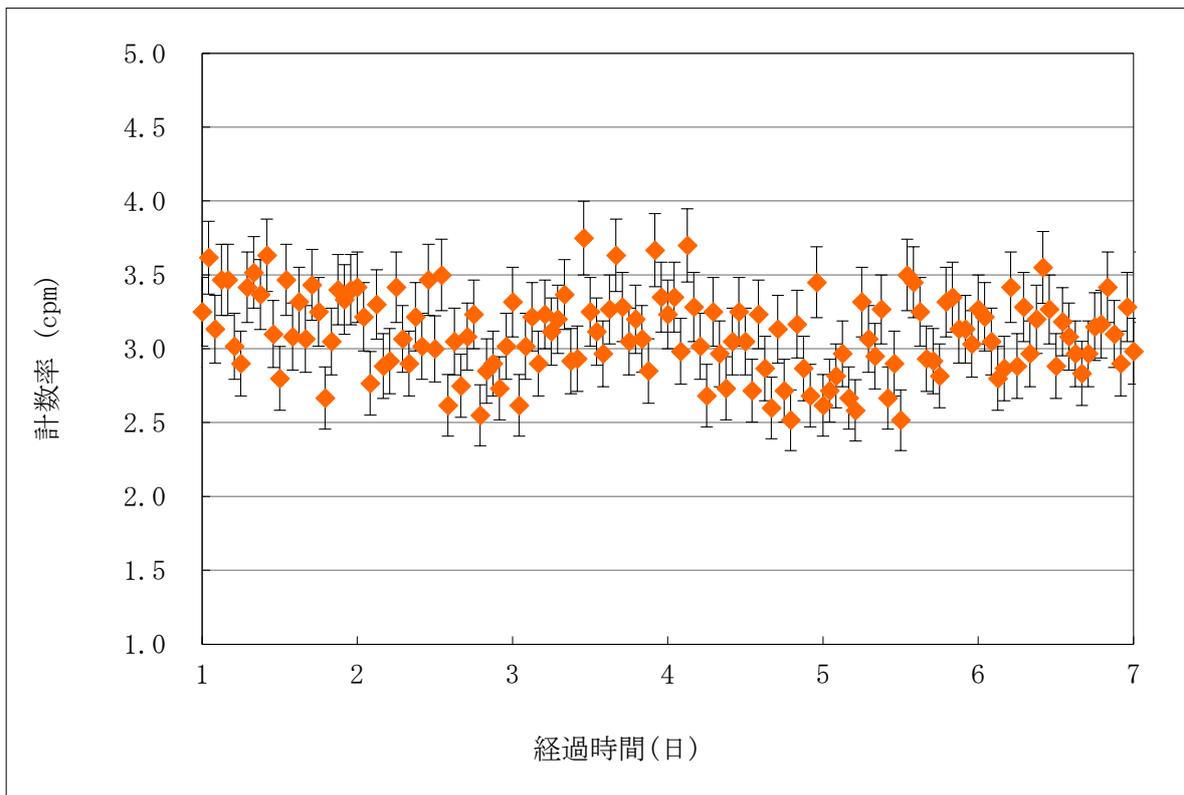


図 6.3 Ultima Gold LLT 混合後の計数率の経時変化(1-7 日)

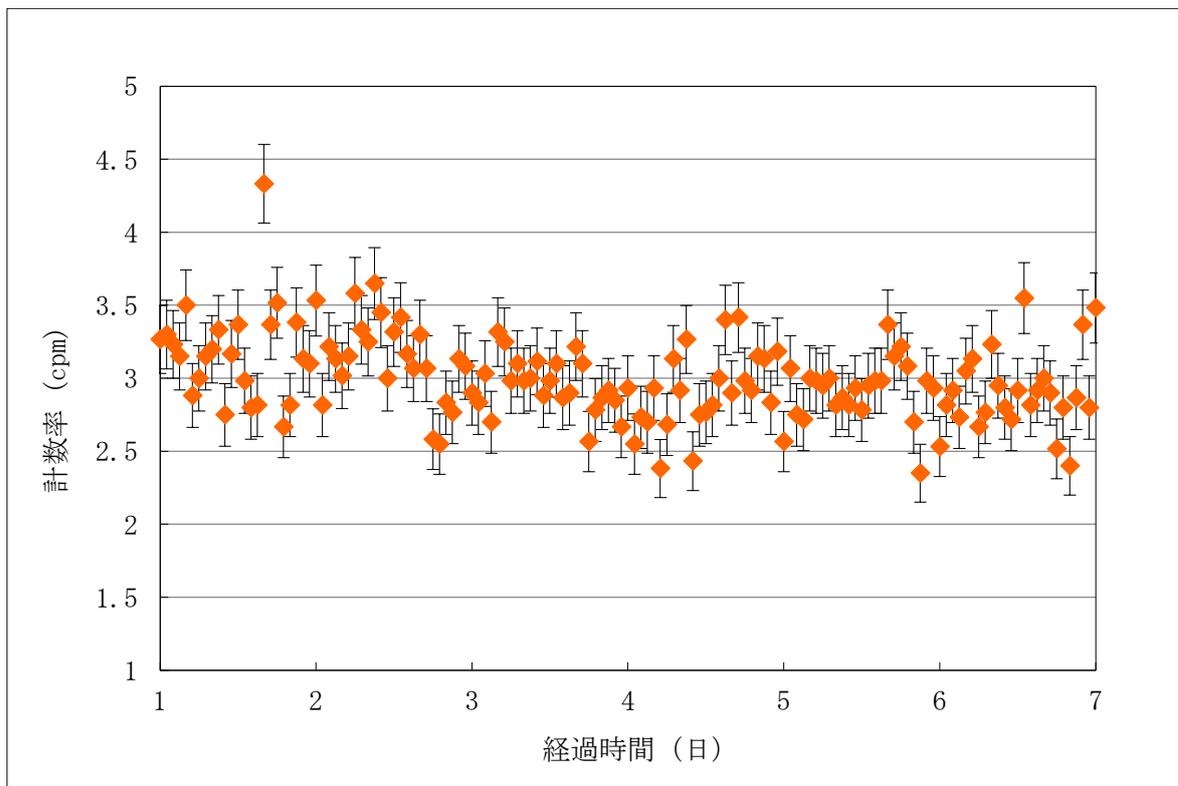


図 6.4 Ultima Gold uLLT 混合後の計数率の経時変化(1-7 日)

## 6.2 測定

### 6.2.1 試料の測定

- ① 液体シンチレーションカウンタの測定条件を「5.3 測定条件の設定」に従い、トリチウム測定に最適な条件に設定する。
- ② 試料調製後一昼夜～一週間程度経過した未知試料及びバックグラウンド試料<sup>94</sup>をターンテーブル上に並べる。この時、静電気除去スプレーを各試料に吹き付ける。なお、バックグラウンドの測定値の変動から測定期間中の測定器や環境条件の異常を検知するため、未知試料の間に一定の間隔で複数のバックグラウンド試料が置かれるように配慮して並べると良い。
- ③ 各試料につき、10分～50分測定を繰り返し、合計100分～1000分間程度測定する。長時間1回測定よりも、繰り返し測定が望ましく、異常値は「6.2.3 データの棄却検定」に従い棄却する。  
なお、バックグラウンド試料の全測定時間及び繰り返し測定回数は、未知試料と同様とする。

### 6.2.2 測定上の注意点

精度の高い測定を行うためには、以下の点に注意する必要がある。

#### (1) 測定容器の選定

測定容器には、ガラス(低カリウムガラス)製、フッ素樹脂製、ポリエチレン製等がある。低カリウムガラスバイアルは、フッ素樹脂製バイアルより計数効率が高く、個体差に起因するばらつきが小さいが、バックグラウンド計数率が高い。フッ素樹脂製バイアルについては、液体シンチレーション測定専用の製品がないため、市販の汎用品を用いるが、製品の肉厚に「むら」があると計数効率に影響するので、容器の質量範囲の許容基準を設ける等、肉厚に「むら」のないものを選別して使用する。ポリエチレンバイアルは、バックグラウンド計数率が低く、低カリウムガラスバイアルより幾分高い計数効率を得られるが、有機溶媒が容器壁を透過しやすいため、長時間測定には適さない。

#### (2) 測定試料の安定性

乳化シンチレータは、一般的に水溶液と混合した状態で使用される。トリチウム測定の場合には、FOM 値を高くするため出来る限り多量の水を乳化シンチレータと混合するが、ゲルの状態を保持するため、通常40%～50%程度の水含有率で使用される。

なお、含水率によっては2層に分離しやすい場合があるのでその含水率での使用は避ける。

また、乳化シンチレータの製造ロットによって、バックグラウンド計数率あるいは計数効率が異なることがあるので注意を要する。

<sup>94</sup> バックグラウンド試料は測定バッチの最初と最後に測定する。

### (3) 測定室の環境

検出部付近に存在するラドン及びその子孫核種の $\alpha$ 線による空気発光によって、特にトリチウム計測領域においてバックグラウンド計数率が高くなる場合がある。

また、冬季などの乾燥期にフッ素樹脂製バイアルを使用した際、静電気による擬似計数がみられる場合がある。

これらの影響を小さくするため、建築材の選定、換気や湿度等の管理に注意を払う必要がある。

### (4) 化学ルミネセンス

試料調製直後に測定すると、計数値が増加することがある。これは化学ルミネセンスによるもので、そのパルス波高は極めて小さく、トリチウムのスペクトルにオーバーラップする。

防止対策として、化学ルミネセンスは時間の経過とともにその大部分は指数関数的に減少するので、試料調製後一昼夜～1週間程度測定器内または15℃程度に設定したインキュベータ等の恒温器に放置してから測定を開始するとよい。(静置時間については「6.1 測定試料の調製」を参照)

### (5) 静電気

液体シンチレーションカウンタは、通常空調の管理された部屋に設置されており、特にフッ素樹脂製バイアルを使用した場合、静電気による擬似計数がみられる場合がある。これは材質としてのフッ素樹脂が帯電しやすいため、ターンテーブル上を移動する場合等で帯電する可能性があるためである。

防止対策として、静電気除去スプレー<sup>95</sup>を測定開始前に測定バイアルにスプレーする方法と、液体シンチレーションカウンタに内蔵されるイオンシャワーによる静電気除去機構の併用が有効である。

また、測定試料の交換直後のデータにこの影響が出やすいため、繰り返し測定の最初の数回分のデータを無条件に棄却する方法も有効である。

## 6.2.3 データの棄却検定

繰り返し多数回測定して得られた計数値に対して、異常値を取り除くための統計処理を行い、データの棄却検定を行う、代表的な方法とその棄却検定の例を解説 E に示す。

<sup>95</sup> 静電気除去スプレーは半導体被覆形成型が適当である。バイアル表面が均一に濡れて、被覆膜がバイアル底面まで連続するように十分にスプレーする。

## 6.2.4 放射能濃度の計算

放射能濃度は、試料計数率からバックグラウンド計数率を差し引いた後、クエンチング補正曲線から求めた計数効率、測定供試量及び半減期補正係数を用いて算出する。

なお、計算には「6.2.3 データの棄却検定」に従って、異常値を棄却した残りのデータを用いる。

下記の計算式における「±」は標準不確かさ( $k = 1$ )を表している。

### (1) 試料の計数率(バックグラウンドを含む)

総計数値を測定時間で除し、試料の計数率(バックグラウンドを含む)を求める。

$$\text{試料の計数率(バックグラウンドを含む) (cpm)} = \frac{N_s \pm \sqrt{N_s}}{t_s}$$

ここで、 $N_s$ :バックグラウンドを含む総計数値(カウント)

$t_s$ :試料の測定時間(分)

### (2) バックグラウンド計数率

試料の計数率と同様総計数値を測定時間で除し、バックグラウンド試料の計数率を求める。

$$\text{バックグラウンド計数率 (cpm)} = \frac{N_b \pm \sqrt{N_b}}{t_b}$$

ここで、 $N_b$ :バックグラウンド試料の総計数値(カウント)

$t_b$ :バックグラウンド試料の測定時間(分)

### (3) 正味計数率

試料の計数率よりバックグラウンド計数率を引き算し、正味計数率を求める。

$$\text{正味計数率 (cpm)} = \left( \frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}}$$

### (4) 計数効率

試料について、トリチウム測定と交互に測定されるクエンチングの指標値の平均値を求める。

$n$ 回分の測定データを用いた場合、クエンチングの指標値は、

$$R_{av} = \frac{R_1 + R_2 + \dots + R_n}{n}$$

となる。

この値を、「5.4 校正-クエンチング補正曲線の作成」に従って作成したクエンチング補正曲線(クエンチングの指標値と計数効率の関係曲線)の数値式(2次あるいは3次式)に代入し、試料の計数効率(%)を求める。

(5) 放射能濃度の算出

① 水試料の場合

試料中のトリチウム濃度を次式に従って求める。

$$A = \left[ \left( \frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{Eff} \times \frac{1}{60} \times \frac{1000}{V} \times \frac{1}{R} \times \frac{1}{F}$$

ここで、

$A$  : 試料採取時におけるトリチウムの放射能濃度 (Bq/L)

$Eff$  : 計数効率 (%)

$V$  : 供試量 (mL)

$R$  : 蒸留法の場合は 1、電解濃縮法の場合は濃縮係数

$F$  : 半減期補正係数 =  $\left( \frac{1}{2} \right)^{\left( \frac{t}{12.32} \right)}$

ただし、 $t$  : 試料採取日から測定日までの経過時間 (年に換算)

12.32 : トリチウムの半減期 (年)

である。

② 生物試料 (組織自由水トリチウム (TFWT)) の場合

試料中のトリチウム濃度を次式に従って求める。

$$B_1 = \left[ \left( \frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{Eff} \times \frac{1}{60} \times \frac{1000}{V} \times \frac{1}{R} \times \frac{1}{F}$$
$$B_{TFWT} = B_1 \times \left( 1 - \frac{Z}{100} \right)$$

ここで、

$B_1$  : 組織自由水トリチウムの放射能濃度 (Bq/L)

$Eff$  : 計数効率 (%)

$V$  : 供試量 (mL)

$R$  : 蒸留法の場合は 1、電解濃縮法の場合は濃縮係数

$B_{TFWT}$  : 生試料における TFWT の放射能濃度 (Bq/kg 生)

$Z$  : 乾燥残分率 (%)<sup>96</sup>

$F$  : 半減期補正係数 =  $\left( \frac{1}{2} \right)^{\left( \frac{t}{12.32} \right)}$

ただし、 $t$  : 試料採取日から測定日までの経過時間 (年に換算)

12.32 : トリチウムの半減期 (年)

である。

③ 生物試料 (有機結合型トリチウム (OBT)) の場合

試料中のトリチウム濃度を次式に従って求める。

<sup>96</sup> 乾燥残分率は無次元量であるが、単位は Bq/L から Bq/kg 生に変換されるので注意する。

$$B_2 = \left[ \left( \frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{Eff} \times \frac{1}{60} \times \frac{1000}{V} \times \frac{1}{F}$$

$$B_{OBT} = B_2 \times \left( \frac{X}{Y} \times \frac{Z}{100} \right)$$

ここで、

$B_2$  : 有機結合型トリチウムの放射能濃度 (Bq/L)

$Eff$  : 計数効率 (%)

$V$  : 供試量 (mL)

$B_{OBT}$  : 生試料における OBT の放射能濃度 (Bq/kg 生)

$Z$  : 乾燥残分率 (%)

$X$  : 燃焼生成水 (g)

$Y$  : 燃焼供試量 (g)

$F$  : 半減期補正係数 =  $\left( \frac{1}{2} \right)^{\left( \frac{t}{12.32} \right)}$

ただし、 $t$  : 試料採取日から測定日までの経過時間 (年に換算)

12.32 : トリチウムの半減期 (年)

である。

なお、上記式は燃焼生成水の回収に損失がない前提の計算式であるため、元素分析計により、燃焼用試料中の水素含有率を求めて、次式により OBT の放射能濃度 (Bq/kg 生) を計算することが望ましい。

$$B_{OBT} \text{ (Bq/kg 生)} = B_2 \text{ (Bq/L)} \times \frac{\text{水素含有率}(\%)}{100} \times \frac{18}{2} \times \left( \frac{Z}{100} \right)$$

④ 大気試料(水蒸気状トリチウム (HTO)) の場合

モレキュラーシーブを用いる方法及びシリカゲルを用いる方法では、試料中のトリチウム濃度を次式に従って求める。

$$C_1 = \left[ \left( \frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{Eff} \times \frac{1}{60} \times \frac{1000}{V} \times \frac{1}{F}$$

$$C_{HTO} = \frac{C_1 \times M}{Q \times 1000}$$

ここで、

$C_1$  : 水蒸気状トリチウム水の放射能濃度 (Bq/L)

$Eff$  : 計数効率 (%)

$V$  : 供試量 (mL)

$C_{HTO}$  : 大気中 HTO 濃度 (Bq/m<sup>3</sup>—大気)

$M$  : 大気中水分の捕集水量 (g)

$Q$  : サンプルング流量 (m<sup>3</sup>)

$F$  : 半減期補正係数 =  $\left( \frac{1}{2} \right)^{\left( \frac{t}{12.32} \right)}$

ただし、 $t$  : 試料採取日から測定日までの経過時間(年に換算)  
 $12.32$  : トリチウムの半減期(年)  
 である。

除湿機を用いる方法及びパッシブ法では、試料中の大気中水分のトリチウム濃度 (Bq/L) は「① 水試料の場合」に従って求めるが、大気中のトリチウム濃度 (Bq/m<sup>3</sup>) を算出して評価を行う場合は、次式に従って求める。

$$C_{HTO} = C_1 \times d_v \times \frac{1}{1000}$$

$C_1$  : 水蒸気状トリチウム水の放射能濃度 (Bq/L)

$C_{HTO}$  : 大気中 HTO 濃度 (Bq/m<sup>3</sup>—大気)

$d_v$  : 絶対湿度 (g/m<sup>3</sup>)

⑤ 大気試料(水素ガス状トリチウム (HT)) の場合  
 試料中のトリチウム濃度を次式に従って求める。

$$C_2 = \left[ \left( \frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{Eff} \times \frac{1}{60} \times \frac{1000}{V} \times \frac{1}{F}$$

$$C_{HT} = \frac{C_2 \times (P + N)}{Q \times 1000} \times \frac{100}{L}$$

ここで、

$C_2$  : 水素ガス状トリチウムの酸化により生成されたトリチウム水の放射能濃度 (Bq/L)

$Eff$  : 計数効率 (%)

$V$  : 供試量 (mL)

$C_{HT}$  : 大気中 HT 濃度 (Bq/m<sup>3</sup>—大気)

$P$  : パラジウムカラムの質量増加分 (g)

$N$  : 酸化回収水量 (HT カラムの質量増加分) (g)

$Q$  : サンプリング流量 (m<sup>3</sup>)

$L$  : パラジウム触媒による酸化効率 (%)

$F$  : 半減期補正係数 =  $\left( \frac{1}{2} \right)^{\left( \frac{t}{12.32} \right)}$

ただし、 $t$  : 試料採取日から測定日までの経過時間(年に換算)

$12.32$  : トリチウムの半減期(年)

である。

### 6.2.5 不確かさ

測定結果がどの程度信頼のおける値であるのかを示す一つの指標として、測定に対する不確かさ(Uncertainty of Measurement) が用いられている。その定義は次のとおりである。測定の不確かさは『測定結果に付随した、合理的に測定対象量に結び付けられ得る値のばらつきを特徴付けるパラメータ』<sup>97</sup>である。注意すべき点は測定の不確かさは測定結果それぞれのばらつきではなく、一連の測定の持つ潜在的な変動を示す値であるということである。

従来のトリチウム分析では、放射能測定における計数の統計による不確かさ(計数誤差)のみを求めて、報告することが一般的であった。低レベルの環境試料のトリチウム分析においては、計数の不確かさが支配的ではあるものの、前処理や測定機器の校正等を含めた一連のトリチウム分析においても不確かさの要因は存在しており、各工程における不確かさを評価することが求められている。不確かさを評価することで、技能試験や試験所間比較において、各分析機関のトリチウム分析結果の一致/不一致を判定することができ、さらに、最も不確かさの大きい工程を抽出し、不確かさを小さくする取り組みを行うことで、分析結果の品質の改善につなげることも可能となる。

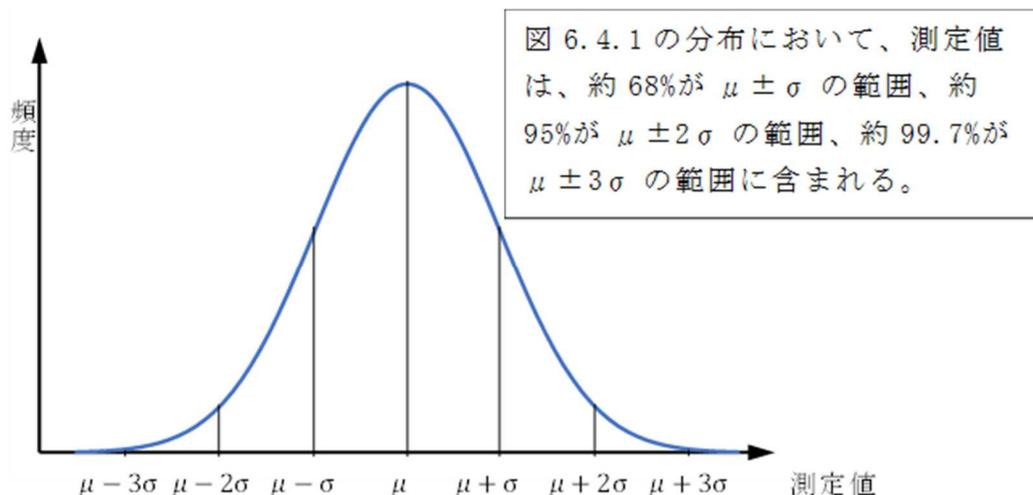
トリチウム分析における不確かさの評価方法については解説 G を参照のこと。

### 6.2.6 検出下限値

放射能測定における検出下限値は、分析供試量、測定時間、バックグラウンド計数率等に依存して変化するものであり、分析・測定の目的に応じて、目指すべき検出下限値を設定すべきものである。検出された、されない、の判定は、正味計数率の統計による不確かさの3倍を越えているか否か、で行われるのが一般的である。検出下限値を計算することで、その測定がどのレベルまで検出可能かの指標となる。環境放射能は微弱で検出されないことが多いため、分析試料を測定する際には検出下限値を得ておくのが望ましい。ここで注意すべきは、検出下限値以上の放射能より多い放射能があればほとんどの場合検出されるが、それ以下であっても必ず不検出になるわけではなく、検出される可能性があることである。

検出下限値の算出には、平成 14 年度改訂の本マニュアルに記載されていた Kaiser の方法や、国際規格である ISO11929 による評価方法などがある。それぞれの検出下限値の概念において、測定値の分布を考慮しておく必要がある。ある測定対象を十分な回数だけ測定を繰り返すと、測定値は図 6.5 のように平均を頂点とした正規分布あるいはガウス分布といわれる数学モデルで表現される。

<sup>97</sup> JIS Z 8404-1 : 測定の不確かさ-第 1 部, JIS Z 8404-1:2018 (2018)



$\mu$  : 測定値の平均

$\sigma$  : 測定値の分布の標準偏差

図 6.5 測定値の分布

検出下限値の評価方法は複数あるが、どれを選択するかは測定を実施した調査の要求仕様等に則って選択する。なお、検出下限値を報告する際には、採用した評価方法及び危険率を明記しておく必要がある。

検出下限値の算出は Cooper の方法<sup>98</sup>、Kaiser の方法<sup>99,100</sup>、Currie の方法<sup>101</sup> 及び ISO11929<sup>102</sup> による評価方法などがあり、本測定法では、Kaiser の方法及び ISO11929 による評価方法について記載し、具体的な算出例は解説 H に記載した。

<sup>98</sup> J.A COOPER: Factors determining the ultimate detection sensitivity of Ge (Li) gamma-ray spectrometers. *Nuclear Instruments and Methods*, **82**: 273-277 (1970)

<sup>99</sup> H.Kaiser : Zum Problem der Nachweisgrenze. 209, *Analytische Chemie*, 1-18 (1965)

<sup>100</sup> IUPAC Analytical Chemistry Division Commission on Spectrochemical and Other Optical Procedures for Analysis : Nomenclature, Symbols, Units and their Usage in Spectrochemical Analysis - III. Analytical Flame Spectroscopy and Associated Non-Flame Procedures, *Pure & Appl. Chem.*, **45**, 105-123 (1976)

<sup>101</sup> L..A. Currie : Limits for qualitative detection and quantitative determination Application to Radiochemistry., *Analytical Chemistry*, **40**, 586-593 (1968)

<sup>102</sup> ISO 11929-4:2022, Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the coverage interval) for measurements of ionizing radiation — Fundamentals and application — Part 4: Guidelines to applications. ISO 11929-4:2022 (2022)

## 第 7 章 品質保証

本測定法に記載の手順に沿った分析、測定を実施することと併せて、国家標準等とのトレーサビリティの確保や機器の健全性を担保する日常点検を実施することも極めて重要である。これらの行為を継続的に実施することにより、第三者に対して分析結果の質が保証されていることを証明することができる。分析結果の質の保証を担保する上で、ISO/IEC 17025 の考え方に沿って実施することが望ましく、分析・測定者自身が実施する内部精度管理と外部機関が実施する技能試験等に参加する外部精度管理に大別される。

### 7.1 内部精度管理

#### 7.1.1 トレーサビリティの確保

トリチウムの分析結果において、トレーサビリティを確保すべき項目として、放射能 (Bq) と質量 (kg) があげられる。前者は、標準溶液線源を用いて校正する液体シンチレーションカウンタについて、後者は測定試料調製時に使用する電子天秤について、トレーサビリティを確保しておく必要がある。使用者が効率線源を調製する場合には、国家標準にトレーサブルな標準溶液線源を、計量法に基づく校正事業者登録制度による校正事業者が発行した校正証明書付きで入手することができる。また、電子天秤については、製造者による校正サービスを利用することができるので、校正証明書の発行を含めた保守点検を実施すれば良い。機器の校正は適切な頻度で実施すべきであり、校正の有効期限を設けて管理する必要がある。有効期限内において、分析結果に影響を及ぼす変化が機器に生じていないことを、7.1.2 に示す日常点検で確認する。

トレーサビリティは、分析結果に付随する記録類等に対しても、同様に確保しておく必要がある。具体的には、試料採取日や採取場所を記録した採取記録票、分析試料を識別するユニーク番号 (分析番号等)、分析及び測定作業で発生する各種記録類や帳票等が切れ目なく紐づけされた状態で管理されていることが重要である。

#### 7.1.2 日常点検

トリチウム分析及び測定で使用する機器についての点検項目及び点検方法を以下に記載する。機器が健全であり、使用可能と判断するためには、各点検項目における許容基準を設けておく必要がある。実験的に得た初期データで暫定基準を設け、データが蓄積されたのち、統計的な処理により許容基準を再設定<sup>103</sup>することが望ましい。なお、分析結果に影響を及ぼす変化が機器に生じていないことが確認できれば良いので、異なる方法で確認しても良い。なお、日常点検を実施した日付、担当者、点検結果等は記録として残しておく。

<sup>103</sup> 平均値及び標準偏差を求めて、平均値を中心とした $\pm k\sigma$  ( $k$ として、2もしくは3) の範囲を許容基準とするのが簡便である。また、機器の保守点検や乳化シンチレータのロットが変わった際には、許容基準を見直すべきか検討する。

日常点検の結果、許容基準を満たさない場合は機器の使用を一時停止し、その原因を調査し、解消する必要がある。使用者による再測定や機器の再設定などで原因が解消されない場合は、製造者による点検や修理を行う。

#### (1) 液体シンチレーションカウンタ

定期的に液体シンチレーションカウンタを点検し、分析結果に影響を及ぼす変化が機器に生じていないことを確認する。なお、頻度としては、測定の都度、実施することが望ましい。

##### ・ 計数効率

一定量の放射能が含まれている標準線源<sup>104</sup>を同一の条件で測定し、得られた計数値（もしくは計数率）が許容基準内にあることをもって、結果に影響を及ぼすほどの計数効率の変化がないと判断することができる。なお、計数効率の変化を確認するには標準線源に含まれる放射性核種の減衰を考慮に入れておく必要がある。

##### ・ 冷却性能

冷却機器が装備されている液体シンチレーションカウンタは、測定装置内の温度を一定温度に維持している。測定装置内の温度を低温に維持することにより、光電子増倍管（Photomultiplier Tube; PMT）で生じる暗電流（ダークノイズ）による偶発同時計数の低減と測定試料の温度変化に伴うクエンチングの変化を抑えることができる。設定温度は 15 °C 程度（設定温度については、機器の取扱マニュアルを参照のこと）、変動範囲として  $\pm 3$  °C で管理されていることを確認する。

測定装置内の温度管理には、センサー付き温度計の使用が便利である。測定装置内を開閉せずに温度確認することは、測定装置内の温度変化を抑え、蛍光灯や可視光によるフォトルミネッセンスの影響を抑えることができる。

##### ・ 設置環境

適切な空調管理ができる場所に液体シンチレーションカウンタを設置し、その設置環境が維持されていることを確認する。室温は 23 °C ~ 25 °C 程度、変動範囲として  $\pm 2$  °C 以内、相対湿度は 30 % ~ 80 % の範囲内に保たれていることが望ましい。また、分析結果の質に直接影響を与えるものではないが、鉛遮へい体により総重量が大きい液体シンチレーションカウンタの設置には、床の耐荷重が機器の重量に対して十分であることが必須である。

#### (2) 電子天秤

定期的に電子天秤を点検し、分析結果に影響を及ぼす変化が機器に生じていないことを確認する。なお、頻度としては、使用の都度行う使用前点検及び月ごとなどに行う定期点検を実施することが望ましい。

##### ・ 使用前点検

<sup>104</sup> 実際に使用する測定容器と同形状である必要はない。機器納入時に付属されたトリチウム密封線源などが利用できる。クエンチング補正曲線用の線源などの非密封の線源で代用する場合は、長期にわたって変質がないことを質量やクエンチングの指標に変化がないことにより確認する。

天秤使用前に実施する点検である。内蔵分銅がある天秤は、事前に内部校正を実施しておくが良い。実際に秤量する測定試料の質量に近い（もしくは使用範囲の下限）分銅<sup>105</sup>を用いて、電子天秤の使用前点検を実施し、秤量結果が許容基準内<sup>106</sup>であることを確認する。電子天秤の使用後にも同じ点検を実施するとさらに良い。

- ・ 定期点検

使用する電子天秤の最大秤量値に近い質量の分銅を用いて、電子天秤の感度を確認する。内蔵分銅がある天秤は、事前に内部校正を実施しておくが良い。使用する分銅のグレード、許容基準については、使用前点検に準じて良い。一定の間隔で実施する点検であり、1か月程度の頻度で実施することが望ましい。

## 7.2 外部精度管理

### 7.2.1 試験所間比較

同一の試料を用いて他の試験所（ISO/IEC17025 認定試験所が望ましい）との間で相互比較分析を実施し、両者の分析結果に有意な差が見られないことを確認することで、測定、解析のプロセスの妥当性を確認することができる。

### 7.2.2 技能試験

外部機関（ISO/IEC17043 認定を取得している機関が望ましい）が提供する技能試験に参加し、試験品の分析結果を添加値（付与値）と比較することにより、試験所としての技能を客観的に示すことができる。ISO/IEC17043 に基づいた技能試験の場合には、参加試験所のパフォーマンス評価方法として、 $z$  スコアや En 数等がある。

---

<sup>105</sup> 校正証明書付きの分銅（OIML(JIS)規格 F2 以上）が望ましい。

<sup>106</sup> 許容基準は、秤量の不確かさ、最小計量値、安全係数から求める必要があるが、初期値として、0.5%を管理幅として設定しても良い（例 10 g の分銅の場合、許容基準は 9.95～10.05g となる）。

## 解 説



## 解説 A トリチウムの電解濃縮

### A.1 金属電極を用いた電解濃縮法に関する検討結果

金属電極による電解濃縮を行う場合、Fe-Ni の電極の組み合わせの他に、Ni-Ni の電極で行う方法もある。2つの方法の比較を行った。なお、電解濃縮中及び電解濃縮終了後の電極表面を観察したところ、特に異常は認められず、電極表面の変色や溶出等の変化は確認されなかった。

本分析法に従い、アルカリ水溶液を初期水量 500 mL から最終水量約 50 mL まで電解濃縮した。Fe-Ni 電極と Ni-Ni 電極の結果を表 A.1 及び表 A.2 に示す。分析は図 A.1 のように2種類の電極を交互に配置した。

Fe-Ni 電極の場合、Ni-Ni 電極に比べ、高いトリチウム残留率  $R$  (0.82~0.86 程度) が得られた。しかし、Fe-Ni 電極は未使用時に Fe が錆びやすく、水酸化ナトリウム水溶液中で保存する等、保管に気を遣わなければならない。電極の種類については、場面に応じて適切な選択をすること。

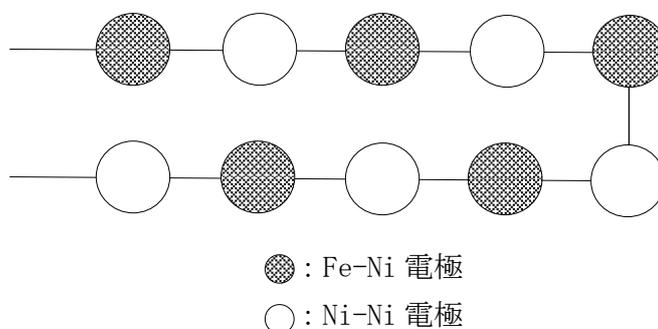


図 A.1 電極配置図

水の電気分解におけるトリチウム濃度と水量の関係は、

$$V_f/V_i = ((T_f \times V_f)/(T_i \times V_i))^{\beta\alpha}$$

で示される。

ここで、

$V_i$  : 濃縮前の水の体積

$V_f$  : 濃縮後の水の体積

$T_i$  : 濃縮前のトリチウム濃度

$T_f$  : 濃縮後のトリチウム濃度

$\beta\alpha$  : 見かけのトリチウム分離係数

$\beta\alpha$  が大きいほど、電解時のトリチウム損失が指数関数的に減少する。

また、濃縮に関わる各ファクター ( $N$ 、 $Z$ 、 $R$ ) を以下のように定義する。

$N = V_i/V_f$  : 体積濃縮率

$Z = T_f/T_i$  : トリチウム濃縮率 (装置定数)

$R = (Tf \times Vf)/(Ti \times Vi)$  : トリチウム残留率 (トリチウム回収率)

$$\beta a = \frac{\log(Vf/Vi)}{\log((Tf \times Vf)/(Ti \times Vi))}$$

実際の計算には $R$ 及び $N$ を用いて、濃縮前トリチウム濃度 $Ti$ を以下の式より求める。

$$Ti = (Tf)/(N \times R)$$

$R$ は同一条件で電解したトリチウム標準試料の測定結果から求める。

表 A. 1 Fe-Ni 電極の電解濃縮結果

操作番号	試料番号	$V_i$ (g)	$V_f$ (g)	$N$	$T_i$ (Bq/L)	$T_f$ (Bq/L)	$Z$	$R$	$\beta a$
1	Fe-Ni①	497.5	45.97	10.82	0.0640	0.570	8.91	0.8230	12.22
	Fe-Ni②	497.5	48.51	10.26	0.0635	0.548	8.64	0.8422	13.55
	Fe-Ni③	497.5	48.75	10.20	0.0637	0.543	8.54	0.8372	13.07
	平均		47.74	10.43	0.0637	0.554	8.70	0.8341	12.95
	標準偏差		1.54	0.34		0.87	0.19	0.010	0.67
	変動係数(%)		3.23	3.28		2.61	2.20	1.19	5.20
2	Fe-Ni④	497.5	53.47	9.30	0.0367	0.284	7.75	0.8326	12.17
	Fe-Ni⑤	497.5	48.84	10.19	0.0378	0.321	8.48	0.8321	12.63
	Fe-Ni⑥	497.5	48.78	10.20	0.0377	0.322	8.54	0.8370	13.05
	Fe-Ni⑦	497.5	49.17	10.12	0.0377	0.326	8.66	0.8561	14.90
	Fe-Ni⑧	497.5	48.68	10.22	0.0368	0.311	8.44	0.8261	12.17
	平均		49.79	10.01	0.0373	0.313	8.37	0.8368	12.98
	標準偏差		2.07	0.40		1.03	0.36	0.012	1.13
	変動係数(%)		4.15	3.96		5.49	4.28	1.37	8.72

表 A. 2 Ni-Ni 電極の電解濃縮結果

操作番号	試料番号	$V_i$ (g)	$V_f$ (g)	$N$	$T_i$ (Bq/L)	$T_f$ (Bq/L)	$Z$	$R$	$\beta a$
1	Ni-Ni①	497.5	51.47	9.67	0.0637	0.418	6.57	0.6801	5.89
	Ni-Ni②	497.5	51.68	9.63	0.0633	0.424	6.69	0.6947	6.22
	Ni-Ni③	497.5	52.00	9.57	0.0632	0.415	6.58	0.6873	6.02
	平均		51.72	9.62	0.0633	0.419	6.61	0.6874	6.04
	標準偏差		0.27	0.05		0.26	0.07	0.007	0.17
	変動係数(%)		0.52	0.52		1.03	1.01	1.06	2.75
2	Ni-Ni④	497.5	48.96	10.16	0.0377	0.26	6.99	0.6884	6.21
	Ni-Ni⑤	497.5	48.69	10.22	0.0372	0.26	7.01	0.6861	6.17
	Ni-Ni⑥	497.5	49.07	10.14	0.0372	0.26	6.99	0.6894	6.23
	Ni-Ni⑦	497.5	49.23	10.11	0.0373	0.26	6.92	0.6848	6.11
	Ni-Ni⑧	497.5	48.74	10.21	0.0367	0.25	6.93	0.6785	5.99
	平均		48.94	10.17	0.0372	0.26	6.97	0.6854	6.14
	標準偏差		0.23	0.05		0.19	0.04	0.004	0.10
	変動係数(%)		0.46	0.46		1.25	0.63	0.63	1.57

### A.2 固体高分子電解質による電解濃縮法の装置定数に関する検討結果

既知濃度のトリチウム水を用いて、固体高分子電解質による電解濃縮を行った。電解電流 50A で電解濃縮 (1000 mL→約 70 mL) を行い、トリチウム濃縮比である装置定数  $Z = Tf/Ti$  及びその変動を検討した。結果を表 A.3 示す。装置定数  $Z$  の平均値は 8.42、変動係数は約 2 % であった。また、おおよその体積濃縮比 (1000 mL→約 70 mL) と装置定数  $Z$  から求めたトリチウム残留率  $R$  は約 0.59 であった。

表 A.3 既知濃度トリチウム水の電解濃縮結果

実験番号	$V_i$ (g)	$T_i$ (Bq/L)	$T_f$ (Bq/L)	$Z$ ( $T_f/T_i$ )	$R$
1	1000.00	11.494	93.47	8.132	約0.57
2	1000.00	11.494	97.13	8.450	約0.59
3	1000.00	11.494	96.67	8.410	約0.59
4	1000.00	11.494	97.19	8.456	約0.59
5	1000.00	11.494	99.13	8.624	約0.60
				平均	8.41
				標準偏差	0.18
				変動係数 (%)	2.1
					平均 約0.59

### A.3 固体高分子電解質による電解濃縮法のメモリー効果に関する検討結果

固体高分子電解質による電解濃縮による試料間のメモリー効果の検討を行った。既知濃度のトリチウム水の電解後、装置内部を純水 300 mL (2回) 及びトリチウム分析用バックグラウンド水 300 mL (1回) で電解洗浄した後、バックグラウンド水の電解濃縮 (1000 mL→約 70 mL) を 2 回行い、それら 2 試料のトリチウム濃度をそれぞれ求めた。結果を表 A.4 に示す。表中の「±」は計数に係わる標準不確かさ ( $k = 1$ ) を表している。

表 A.4 装置内メモリー効果の測定結果

	トリチウム濃度 (mBq/L)
1回目	73±18
2回目	*(50±18)

\*: 検出下限値未満

#### A.4 電解濃縮装置の紹介

IAEA（国際原子力機関、International Atomic Energy Agency）の Isotope Hydrology Section で開発されたトリチウムの電解濃縮装置を紹介する。この装置は、福島県環境創造センターが IAEA 協力プロジェクトの一環として導入したものである<sup>107,108</sup>。装置の外観を図 A.2 に示す。装置の特徴は以下である。

- ・ 陽極は軟鋼、陰極はステンレス鋼で、酸で処理してから使用する
- ・ 最大 2 L の供試量を処理可能
- ・ 最大電流値は 10 A
- ・ 冷却水に不凍液を使用し 0.5 °C で冷却
- ・ 濃縮後の液量は 12 mL -20 mL
- ・ 濃縮後は二酸化炭素のバブリングで中和、蒸留まで可能
- ・ 電源は外国仕様のため変換が必要
- ・ 検出下限値 0.006 Bq/L を達成可能<sup>109</sup>



図 A.2 装置と電極の外観

<sup>107</sup> 写真や分析データについては福島県環境創造センター様にご提供いただいた。

<sup>108</sup> 国内メーカーから同様の装置を購入することが可能。

<sup>109</sup> B. Kumar et al.: A compact tritium enrichment unit for large sample volumes with automated re-filling and higher enrichment factor, *Appl. Radiat. Isot.* **118**, 80-86 (2016).

この装置を使って濃度既知のトリチウム水を濃縮した結果を示す。

表 A. 5 分析条件

供試量	1000 mL
濃縮後供試量	15 mL -20 mL
最大電流値	7.5 A
積算電流値	2913.7 Ah
濃縮期間	約 17 日
試料冷却温度	約 0 °C
測定法	液体シンチレーションカウンタ
シンチレータ	Ultima Gold LLT
試料：シンチレータ	10 mL : 10 mL
測定時間	500 分

表 A. 6 分析結果

No.	供試量 $V_i$ (mL)	濃縮後 試料量 $V_f$ (mL)	体積濃縮率 $N$	濃縮前 濃度 $T_i$ (Bq/L)	濃縮後 濃度 $T_f$ (Bq/L)	濃縮率 $Z$	残留率 $R$
1	999.50	17.28	57.84	10.2	485.9	47.64	0.824
10	999.69	15.37	65.04	10.2	547.0	53.63	0.825

## 解説 B 絶対湿度の算出

3.2.3「除湿機を用いる方法」や3.2.4「パッシブ法」で捕集した試料の測定結果は比放射能 (Bq/g) であり、大気中トリチウム濃度を算出するためには、大気中の単位体積あたりの水分量、即ち絶対湿度 (g/m<sup>3</sup>) を別に求める必要がある。湿度計で計測される値は、ある温度で空気中に含むことのできる最大限の水蒸気量に対し、どの程度の水蒸気を含んでいるかを %で表示した相対湿度であるため、相対湿度と飽和水蒸気圧 (空気中に水蒸気が最大に含まれているときの水蒸気の圧力) から水蒸気圧 (空気の全圧のうち、水蒸気が占める圧力) を求め、気体の状態方程式から絶対湿度を算出する。

### B.1 飽和水蒸気圧の算出

水の飽和水蒸気圧式を用いて、試料採取期間における温度の平均値から飽和水蒸気圧を求める。飽和水蒸気圧式は国際的に統一されているわけではなく、様々な式が用いられているが、相互の差が式のもつ不確かさや測定の不確かさと比べると無視できるものなので、実用上は問題とされていない。以下、JIS Z8806:2001「湿度-測定方法」<sup>110</sup>で採用されている Sonntag の式を例として示す。

$$\ln(e_w) = -6096.9385 \times T^{-1} + 21.2409642 - 2.711193 \times 10^{-2} \times T + 1.673952 \times 10^{-5} \times T^2 + 2.433502 \times \ln(T)$$

ここで、

- $e_w$  : 水の飽和水蒸気圧 (Pa)  
 $T$  : 採取期間における絶対温度 (K) の平均値

### B.2 水蒸気圧の算出

試料採取期間における相対湿度の平均値と B.1 で求めた水の飽和水蒸気圧から水蒸気圧を求める。

$$e = \frac{e_w \times U_w}{100}$$

ここで、

- $e$  : 水蒸気圧 (Pa)  
 $U_w$  : 採取期間における相対湿度 (%) の平均値  
 $e_w$  : 水の飽和水蒸気圧 (Pa)

### B.3 絶対湿度及び採取した大気の体積の算出

試料採取期間における温度の平均値及び B.2 で求めた水蒸気圧を気体の状態方程式に代入し、絶対湿度 (g/m<sup>3</sup>) を求める。

絶対湿度は大気中の単位体積あたりの水分量であるので、絶対湿度は次の式で表すことができる。

<sup>110</sup> JIS Z 8806 2001:湿度—測定方法

$$d_v = \frac{w}{V}$$

理想気体<sup>111</sup>の状態方程式 $pV = \frac{w}{M}RT$ から、絶対湿度と大気の体積を次の式で求める。

$$d_v = \frac{w}{V} = \frac{M \times p}{R \times T} = \frac{18 \times e}{8.31447 \times T}$$

$$V = \frac{w \times 8.31447 \times T}{18 \times e}$$

ここで、

$d_v$  : 絶対湿度 (g/m<sup>3</sup>)

$p$  : 圧力 (Pa)

$e$  : 水蒸気圧 (Pa)

$V$  : 体積 (m<sup>3</sup>)

$w$  : 質量 (g)

$M$  : 分子量 (g/mol)

$R$  : 気体定数 (8.31447 [(Pa・m<sup>3</sup>)/(K・mol)])

$T$  : 採取期間における絶対温度 (K) の平均値

---

<sup>111</sup> 対象が常温・常圧の大気であることから、理想気体とみなして近似した。

## 解説 C 生物試料の真空凍結乾燥処理に関する検討

トリチウム分析において真空凍結乾燥処理は時間のかかる処理工程である。この処理工程を短時間で処理する方法について研究した報告<sup>112</sup>がある。本報告では、真空凍結真空乾燥において凍結試料の塊を小さくし表面積を増やすことで、迅速に恒量化でき、200 g の凍結試料を4日間で恒量化できたとしている。

海産生物の組織内自由水(TFWT)及び有機結合型トリチウム(OBT)用試料を真空凍結乾燥処理で調製する場合、予備分を含めると2 kg程度の凍結試料の処理が必要となる。これを凍結した一つの塊のまま真空凍結乾燥すると、恒量化に2~3週間程度要する。

海産生物試料について、凍結試料の表面積を増すことによる処理工程の迅速化の検討を行った。検討について以下に示す。

### C.1 検討方法

- ① 海産生物6魚種(各2試料)計12試料を選定した。
- ② 筋肉部を分取し、細断した試料1kgを厚手のポリ袋に板状にしたものと、試料1kgを5分割(0.2 kg×5袋)し、厚手のポリ袋に薄い板状にしたものをそれぞれ凍結した。
- ③ 凍結した試料をそれぞれステンレス製の乾燥容器に入れ(5分割した試料はそれぞれが重ならない様にセット)、真空凍結乾燥機により乾燥した。
- ④ 凍結した板状の塊の試料と5分割した試料において凍結乾燥に必要な日数(恒量となる日数)を確認した。

なお、本検討ではステンレス製乾燥容器に入れた試料1 kgについて、前日に計測した質量との差が1 g以下になった場合を恒量とした(試料の入ったステンレス製乾燥容器を多岐管から取り外し質量計測)。

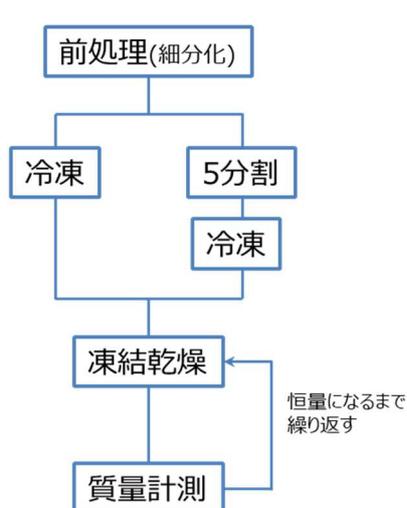


図 C.1 処理工程

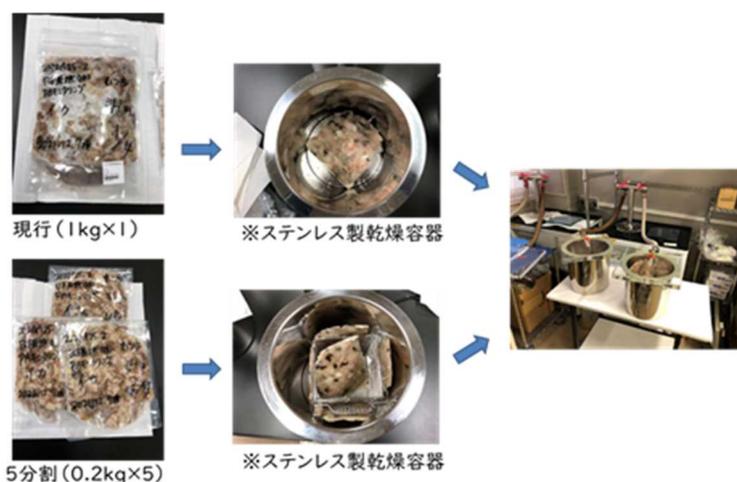


図 C.2 処理工程 (写真)

<sup>112</sup> H. Kuwata et al.: Rapid Tritium Analysis for Marine Products in the Coastal Area of Fukushima, *Radiat Environ Med*, 9(1), 28-34 (2020)

## C.2 検討結果

凍結した板状の塊の試料及び 5 分割した試料による凍結乾燥に必要な日数(恒量となる日数)は、それぞれ 9 日及び 5 日であり (図 C.3)、表面積を増やすことで効率的な凍結乾燥処理ができることを確認した。

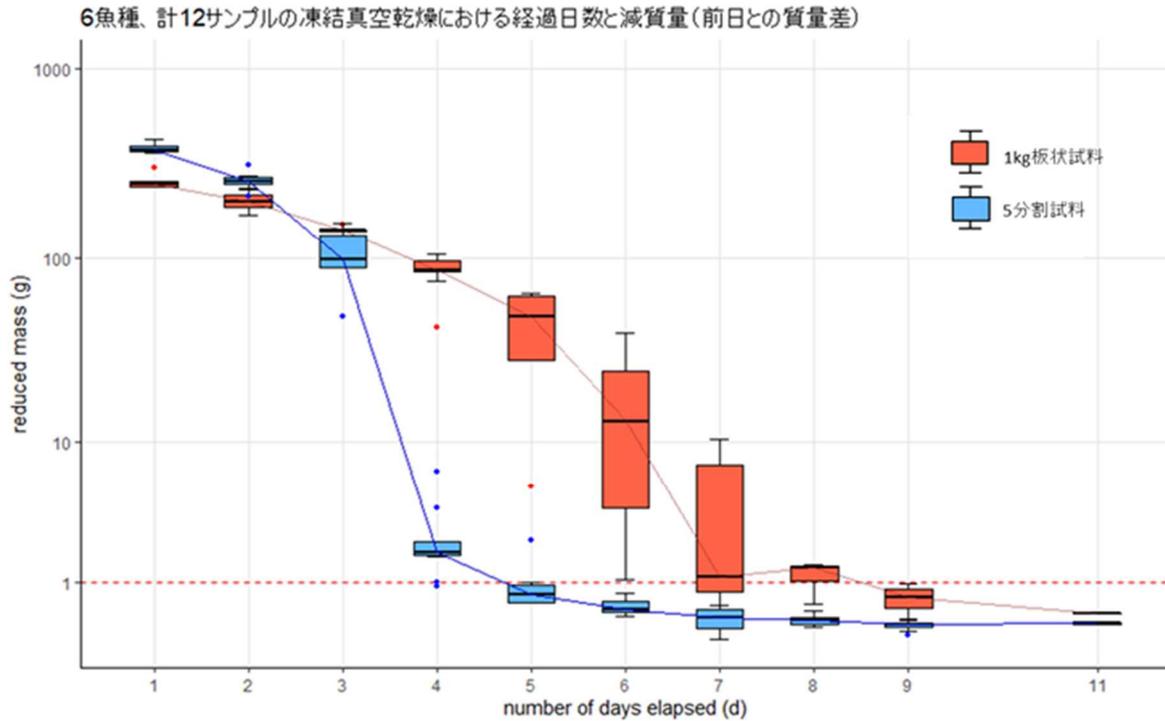


図 C.3 経過日数と減質量

\* 箱の範囲は第1四分位数～第3四分位数を、箱の中の線は中央値を示している。また、箱の外への点は外れ値を示している。

## 解説 D 市販乳化シンチレータ及び測定容器に関する調査結果及び検討結果

環境レベルのトリチウム測定に用いられる代表的な乳化シンチレータについて、そのバックグラウンド計数率、計数効率等の特性を比較した。さらに、いくつかの測定容器について、材質の違いに起因する計数効率への影響及びバックグラウンド計数率の変動等を比較し、低レベルトリチウム測定に用いる乳化シンチレータと測定容器の最適な組み合わせについて検討した。

### (1) 一般的に使用されている市販乳化シンチレータ及び主な特性

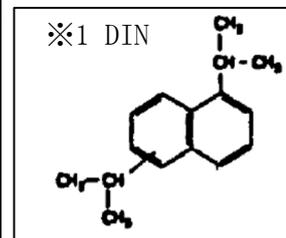
現在、トリチウム測定に使用されている代表的な市販乳化シンチレータとその特性を表 D.1 に示す。これはカタログや安全データシート (Safety Data Sheet; SDS) から引用したものである。これらは、いずれも低バックグラウンド、トリチウムに対する高い計数効率及び水に対する高い保持量をその特徴としている。以下、その主な特性を列記する。

- ① 溶媒としては、プソイドクメン(PC)、ジイソプロピルナフタレン(DIN)、フェニルキシリルエタン(PXE)等が用いられている。
- ② 引火点は、室温から 50 °C程度のもものと、140~160 °C程度のものに大別される。これは、使用する溶媒の性質に依存するためである。
- ③ 水との混合割合は、40~60 %程度が多く、測定形態としては単相の液体状で測定されている。
- ④ 水と混合し測定試料を調製する操作としては、ゲル状となる乳化シンチレータを使用する場合には加温する必要があるが、単相の液体となる場合には、加温する必要はなく振り混ぜるだけでよい。

表D.1 市販乳化シンチレータの主な特性（カタログ及びSDSより引用）

	Ultima Gold LLT	Ultima Gold uLLT	Ultima Gold XR
溶媒	Di-isopropyl naphthalene:DIN <sup>※1</sup>		
凝固点(℃)	データなし	データなし	データなし
沸点(℃)	290 ℃	290 ℃	290 ℃
引火点(℃)	140 ℃	140 ℃	152 ℃
発火点(℃)	500 ℃	500 ℃	350 ℃
蒸気圧(hPa, at 25 ℃)	データなし	N. A.	1.3 hPa
密度(hPa, at 20 ℃)	0.98	0.98	1.005
サンプル保持量	～54 %	～54 %	～50 %
最大保持量におけるサンプル状態	単相の液体	単相の液体	データなし
特徴	<ul style="list-style-type: none"> <li>・生物学的分解性</li> <li>・高引火点</li> <li>・ポリエチレンバイアル壁を通しての拡散はない</li> <li>・蒸留なしで測定可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・<sup>40</sup>Kによるバックグラウンドを排除</li> <li>・高引火点</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ポリエチレンバイアル壁を通しての拡散はない</li> <li>・ドラフト外でも分注可能</li> </ul>
毒性物質	2-(2-Butoxyethoxy) ethanol <sup>※2, 3</sup> 、Poly (oxyethylene) nonylphenyl ether <sup>※4</sup>	Diethylene glycol monobutyl ether <sup>※2, 3</sup> 、Poly (oxyethylene) nonylphenyl ether <sup>※5</sup>	Poly (oxyethylene) nonylphenyl ether <sup>※5</sup>
備考	LDデータなし	LDデータなし	【経口】ラット <ul style="list-style-type: none"> <li>・Sodium 1,4-bis [(2-ethylhexyl)oxy]-1,4-dioxobutane-2-Sulfonate LD50 = 4200 mg/kg</li> <li>・Triethyl phosphate LD50 = 1131-1600 mg/kg</li> </ul>

	Ecoscint Ultra	Aqualight+ Ultra Low Level
溶媒	Di-isopropyl naphthalene:DIN <sup>※1</sup>	
凝固点(℃)	-30 ℃	データなし
沸点(℃)	290 ℃	データなし
引火点(℃)	93 ℃	140 ℃
発火点(℃)	データなし	データなし
蒸気圧(hPa, at 25 ℃)	データなし	データなし
密度(hPa, at 20 ℃)	0.96	データなし
サンプル保持量	～50 %	～55 %
最大保持量におけるサンプル状態	単相の液体	単相の液体
特徴	<ul style="list-style-type: none"> <li>・超低レベルカウンターの測定に適応</li> <li>・低毒性</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・尿検体・高いミネラル濃度のサンプルに適応</li> </ul>
毒性物質	Bis(1-methylethyl) naphthalene <sup>※6</sup> 、Butyl Dioxitol <sup>※6</sup> 、Linear alkyl phenyl ethoxylates <sup>※6</sup>	Nonylphenol ethoxylate <sup>※7</sup>
備考	LDデータなし	LDデータなし



※2 労働安全衛生法「表示すべき有害物」該当成分

※3 労働安全衛生法「通知すべき有害物」該当成分

※4 化学物質排出把握管理促進法「第1種指定化学物質」該当成分

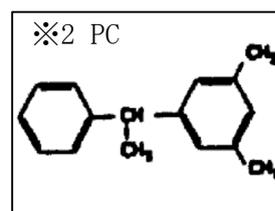
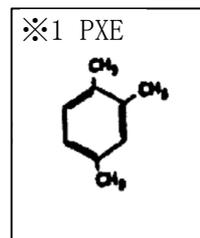
※5 化学物質排出把握管理促進法「指定化学物質」該当成分

※6 GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) の危険有害性区分に分類される物質

※7 REACH 規則の認可対象物質

	Ecoscint XR	Ecoscint A	Insta-Gel Plus	Pico-Fluor Plus
溶媒	Phenyl Xylyl Ethane:PXE*1		1, 2, 4-trimethylbenzene 別名 Pseudocumene : PC*2	
凝固点(℃)	0 ℃	0 ℃	データなし	データなし
沸点(℃)	302 ℃-318 ℃	302 ℃-318 ℃	170 ℃	データなし
引火点(℃)	91 ℃	74 ℃	48 ℃	50 ℃
発火点(℃)	375 ℃	データなし	200 ℃	データなし
蒸気圧(hPa, at 25 ℃)	データなし	データなし	3 hPa	3 hPa
密度(hPa, at 20 ℃)	0.91	0.98	0.96	0.93
サンプル保持量	～50 %	～28 %	～50 %	～28 %
最大保持量におけるサンプル状態	単相の液体	データなし	液体～ゲル相 (サンプル量による)	二相の液体
特徴	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高引火点</li> <li>・生分解性に優れる</li> <li>・幅広いpH 値のサンプル、高塩濃度サンプルに対応</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・フォトルミネッセンス・ケミルミネッセンスに強い抑制効果を示す</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・爆発範囲：1.1-7.0 Vol%</li> <li>・水溶性及び脂溶性サンプルに適応</li> <li>・ゲル化領域で粉末や固体を計測可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・pH6.0-7.0</li> <li>・非極性有機溶媒に溶解するサンプルに適応</li> </ul>
毒性物質	Phenyl Xylyl Ethane**3、Linear alkyl phenyl ethoxylates**3、Primary Alcohol Ethoxylate**3、Butoxy Ethanol**3	Phenyl Xylyl Ethane**3、Linear alkyl phenyl ethoxylates**3、Methanol**3	1, 2, 4-Trimethylbenzene**4,5、Poly (oxyethylene) nonylphenyl ether**6	1, 2, 4-trimethylbenzene**4,5、Poly(oxy-1,2-ethanediyl)**6、Diethylene Glycol Monobutyl Ether**4,5
備考	【経口】ラット LD50 > 1500 mg/kg	LDデータなし	【経口】ラット 1, 2, 4-Trimethylbenzene LD50 = 5000 mg/kg	【経口】ラット 1, 2, 4-trimethylbenzene LD50 = 5000 mg/kg

	Hydrofluor	MonoFluor
溶媒 (含有率)	Solvent Naphtha, Light Aromatic : SN	
凝固点(℃)	0 ℃	0 ℃
沸点(℃)	182.2 ℃	182.2 ℃
引火点(℃)	31 ℃	50 ℃
発火点(℃)	463 ℃	463 ℃
蒸気圧(hPa, at 25 ℃)	2.7 hPa	2.7 hPa
密度(hPa, at 20 ℃)	0.92	0.92
サンプル保持量	～33 %	～33 %
最大保持量におけるサンプル状態	ゲル相	単相の液体
特徴	<ul style="list-style-type: none"> <li>・メタノール2～5 %</li> <li>・ ～ 15 % 液相</li> <li>15 ～ 25 % 二相</li> <li>25 ～ 50 % ゲル相 (二相は測定に不適)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・一次アルコールエトキシレート 5～10 %</li> <li>・アルキルフェノールエトキシレート 30～40 %</li> <li>・ブタノール 1～5 %</li> </ul>
毒性物質	Solvent Naphtha, Light Aromatic**3、Methanol**3	Solvent Naphtha, Light Aromatic**3、Primary Alcohol Ethoxylate**3、Linear alkyl phenyl ethoxylates**3、Butoxy Ethanol**3
備考	LDデータなし	LDデータなし



※3 GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) の危険有害性区分に分類される物質

※4 労働安全衛生法「表示すべき有害物」該当成分

※5 労働安全衛生法「通知すべき有害物」該当成分

※6 化学物質排出把握管理促進法「指定化学物質」該当成分

(2) 市販乳化シンチレータの性能指数に関する検討

市販乳化シンチレータ(11種類)を用いて作製したトリチウム標準試料及びバックグラウンド試料(測定容器は20 mL ガラスバイアルを使用)を、各シンチレータに対応する測定条件を「5.2.1 性能指数(FOM)に基づく測定条件の設定」に従って設定した液体シンチレーションカウンタを用いて測定し、性能指数を比較した。なお、含水率は原則50%(試料10 mL+乳化シンチレータ10 mL)としたが、カタログ値で50%に満たないシンチレータについては、各種乳化シンチレータのカタログ値を参考にして含水量を決定し、乳化シンチレータを加えて20 mLとした。

結果を表D.2に示す。性能指数は50%の含水率の中ではEcoscint Ultraが最も高く、次いでUltima Gold uLLTであった。

表D.2 各種乳化シンチレータによる性能指数

シンチレータ名	溶媒	含水量 (mL)	計数効率 (%)	BG (cpm)	性能指数* (FOM)
Ultima Gold LLT	DIN	12	26.1	8.98	$7.59 \times 10^3$
Ultima Gold uLLT	DIN	12	27.7	9.97	$7.70 \times 10^3$
Ultima Gold XR	DIN	10	23.7	9.25	$6.06 \times 10^3$
Ecoscint Ultra	DIN	10	28.9	9.78	$8.54 \times 10^3$
Aqualight+ Ultra Low Level	DIN	12	26.6	9.34	$7.57 \times 10^3$
Ecoscint XR	PXE	10	17.8	6.88	$4.60 \times 10^3$
Ecoscint A	PXE	4	45.9	12.31	$4.27 \times 10^3$
Insta Gel Plus	PC	10	25.3	8.64	$7.41 \times 10^3$
Pico-Fluor Plus	PC	4	33.9	8.46	$3.40 \times 10^3$
Hydrofluor	SN	5	38.7	10.94	$3.42 \times 10^3$
MonoFluor	SN	5	35.0	11.41	$2.69 \times 10^3$

\*性能指数=(含水量(mL)×計数効率(%))<sup>2</sup>/BG(cpm)

(3) 測定容器に関する検討

材質の異なる 6 種類の測定容器を用いて作製したトリチウム標準試料及びバックグラウンド試料(シンチレータは Ultima Gold LLT を使用)を上記と同様に測定し、その性能指数を比較した。

性能指数に関する検討結果を表 D. 3 に示す。バックグラウンド計数率はガラスが高い傾向にあった。性能指数は 145 mL ポリエチレン容器と 100 mL フッ素樹脂製容器が  $10^5$  オーダーであったのに対し、20 mL ポリエチレン容器が  $10^4$  オーダー、20 mL ガラス容器が  $10^3$  オーダーであった。

表D.3 各測定容器による性能指数

材質	容量 (mL)	含水量 (mL)	計数効率 (%)	BG (cpm)	性能指数* (FOM)	備考
ガラス	20	10	26.1	8.98	$7.59 \times 10^3$	低カリウムホウケイ酸 ガラス製
	20	10	24.3	9.82	$6.02 \times 10^3$	低カリウムホウケイ酸 ガラス製 UV透過率 $\geq 90\%$ 厚さ 0.9 mm 耐熱温度 100 °C
ポリエチレン	20	10	24.2	1.27	$4.63 \times 10^4$	高密度ポリエチレン製 厚さ 1mm 耐熱温度 80 °C
	20	10	28.0	1.10	$7.13 \times 10^4$	バイアルの内側をフッ 素樹脂コーティング 厚さ 1mm 耐熱温度 80 °C
	145	70	20.1	3.14	$6.29 \times 10^5$	バイアルの内側をフッ 素樹脂コーティング
フッ素樹脂	100	50	23.7	4.59	$3.39 \times 10^5$	有機溶媒に対して化学 的に不活性

\*性能指数=(含水量(mL) × 計数効率(%))<sup>2</sup>/BG(cpm)

## 解説 E データの棄却検定方法

### E.1 Grubbs の検定

この方法は、正規分布に従うと思われるデータについて、異常値の有無を検定する際に用いられる。ここでいう異常値とは、あくまでも統計的な意味での異常値、すなわち集団から孤立している値の意味である。試料または分析操作に異常があったということを必ずしも意味していない点に注意する必要がある。

データを $C_1, C_2, \dots, C_n$ とする。データの平均値 $\bar{C}$ 、分散 $V$ を用いて最大値 $C_{max}$ または最小値 $C_{min}$ を検定する。

まず、平均値 $\bar{C}$ と分散 $V$ を次式により求める。

$$\bar{C} = (C_1 + C_2 + \dots + C_n) / n$$

$$V = \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 / (n-1)$$

最大値 $C_{max}$ の検定には、

$$T = (C_n - \bar{C}) / \sqrt{V}$$

を用いる。

また、最小値 $C_{min}$ の検定には、

$$T = (\bar{C} - C_1) / \sqrt{V}$$

を用いる。この $T$ を表 E.1 の値 $G(n; \alpha)$ と比較して、 $T > G(n; \alpha)$ ならば危険率 $\alpha$ で異常値と判断する。

(例 1) 測定を10回繰り返した結果、以下の計数値が得られた。

$i$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$x_i$	193	227	239	226	254	217	208	204	209	182

最大値254が異常値かどうか検定する。

平均値 $\bar{C} = 215.9$ 、分散 $V = 459.66$ 、最大値 $C_{max} = 254$ から $T = 1.777$ 、 $G(10, 0.05) = 2.176$ であるから、危険率0.05(5%)では有意と判断できない。

最小値182が異常値かどうか検定する。

平均値 $\bar{C} = 215.9$ 、分散 $V = 459.66$ 、最小値 $C_{min} = 182$ から $T = 1.581$ 、 $G(10, 0.05) = 2.1176$ であるから、危険率0.05(5%)では有意と判断できない。

表E.1 Grubbsの方法の棄却限界値 $G(\eta; \alpha)$

データ数 $n$	上側確率 ( $\chi$ )		データ数 $n$	上側確率 ( $\chi$ )	
	0.05	0.01		0.05	0.01
3	1.153	1.155	31	2.759	3.119
4	1.463	1.492	32	2.773	3.135
5	1.672	1.749	33	2.786	3.150
			34	2.799	3.164
6	1.822	1.944	35	2.811	3.178
7	1.938	2.097			
8	2.032	2.221	36	2.823	3.191
9	2.110	2.323	37	2.835	3.204
10	2.176	2.410	38	2.846	3.216
			39	2.857	3.228
11	2.234	2.485	40	2.866	3.240
12	2.285	2.550			
13	2.331	2.607	41	2.877	3.251
14	2.371	2.659	42	2.887	3.261
15	2.409	2.705	43	2.896	3.271
			44	2.905	3.282
16	2.443	2.747	45	2.914	3.292
17	2.475	2.785			
18	2.504	2.821	46	2.923	3.302
19	2.532	2.854	47	2.931	3.310
20	2.557	2.884	48	2.940	3.319
			49	2.948	3.329
21	2.580	2.912	50	2.956	3.336
22	2.603	2.939			
23	2.624	2.963	60	3.025	3.411
24	2.644	2.987	70	3.082	3.471
25	2.663	3.009	80	3.130	3.521
			90	3.171	3.563
26	2.681	3.029	100	3.207	3.600
27	2.698	3.049			
28	2.714	3.068			
29	2.730	3.085			
30	2.745	3.103			

## E.2 カイ二乗検定

一つのデータの組がある分布に従っているかどうか検討するために、まず次式で定義する $\chi^2$ という量を計算する。

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 / \bar{C} \quad (E.1)$$

ここで、 $C_i$ は*i*番目の計数値で、測定を*n*回繰り返したとする。 $\bar{C}$ は平均計数値で、

$$\bar{C} = \sum_{i=1}^n C_i / n \quad (E.2)$$

で与えられる。

表 E.2 に $\chi^2$ 分布の値を示す。自由度( $\nu$ )= $n - 1$ である。表頭の数字( $P$ )は $\chi^2$ の値が表の中の数値を超える確率を表す。例えば、 $P = 0.050$ ということは、計算された $\chi^2$ 値が表の中の数値を超える確率が5%であることを示している。

つまり、表 E.2 の値を超える確率は小さく、統計学的に起こりにくい。(E.1)式から明らかのように、計数値が平均計数値 $\bar{C}$ よりも大きくはずれたときには、 $\chi^2$ が大きくなる。 $\chi^2$ の値が統計学的にはおこりにくいような大きな値になることは、そのデータに問題がある可能性を示している。

また、 $\chi^2$ 値があまりに小さい場合は、データの広がり少なすぎるので、この場合もデータを疑ってみる必要がある。

(例2)測定を10回繰り返した結果、以下の計数値が得られた。

<i>i</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$C_i$	193	227	239	226	254	217	208	204	209	182

(E.1)、(E.2)式より

$$\bar{C} = 215.9$$

$$\chi^2_1 = 19.16 > \chi^2_{0.05}(9) = 16.92$$

となる。 $\chi^2_1$ 値が表の値を超えたので、平均値と計数値の差の絶対値が一番大きい「254」を除いて、再度計算すると、

$$\bar{C} = 211.7$$

$$\chi^2_2 = 11.93 < \chi^2_{0.05}(8) = 15.50$$

となる。従って、この測定結果では5番目の数値「254」が棄却される。

また、 $\chi^2$ 値は $P = 0.975$ の場合と比べても大きいので、データは十分な広がりを持っていると判断できる。

表 E. 2  $\chi^2$ 分布図

$P \backslash v$	0.995	0.975	0.050	0.025	0.010	0.005
1	0.043927	0.039821	3.84146	5.02389	6.63490	7.87944
2	0.010025	0.050636	5.99147	7.37776	9.21034	10.5966
3	0.071721	0.215795	7.81473	9.34840	11.3449	12.8381
4	0.206990	0.484419	9.48773	11.1433	13.2767	14.8602
5	0.411740	0.831211	11.0705	12.8325	15.0863	16.7496
6	0.675727	1.237347	12.5916	14.4494	16.8119	18.5476
7	0.989265	1.68987	14.0671	16.0128	18.4753	20.2777
8	1.344419	2.17973	15.5073	17.5346	20.0902	21.9550
9	1.734926	2.70039	16.9190	19.0228	21.6660	23.5893
10	2.15585	3.24697	18.3070	20.4831	23.2093	25.1882
11	2.60321	3.81575	19.6751	21.9200	24.7250	26.7569
12	3.07382	4.40379	21.0261	23.3367	26.2170	28.2995
13	3.56503	5.00874	22.3621	24.7356	27.6883	29.8194
14	4.07468	5.62872	23.6848	26.1190	29.1413	31.3193
15	4.60094	6.26214	24.9958	27.4884	30.5779	32.8013
16	5.14224	6.90766	26.2962	28.8454	31.9999	34.2672
17	5.69724	7.56418	27.5871	30.1910	33.4087	35.7185
18	6.26481	8.23075	28.8693	31.5264	34.8053	37.1564
19	6.84398	8.90655	30.1435	32.8523	36.1908	38.5822
20	7.43386	9.59083	31.4104	34.1696	37.5662	39.9968
21	8.03366	10.28293	32.6705	35.4789	38.9321	41.4010
22	8.64272	10.9823	33.9244	36.7807	40.2894	42.7956
23	9.26042	11.6885	35.1725	38.0757	41.6384	44.1813
24	9.88623	12.4001	36.4151	39.3641	42.9798	45.5585
25	10.5197	13.1197	37.6525	40.6465	44.3141	46.9278
26	11.1603	13.8439	38.8852	41.9232	45.6417	48.2899
27	11.8076	14.5733	40.1133	43.1944	46.9630	49.6449
28	12.4613	15.3079	41.3372	44.4607	48.2782	50.9933
29	13.1211	16.0471	42.5569	45.7222	49.5879	52.3356
30	13.7867	16.7908	43.7729	46.9792	50.8922	53.6720
40	20.7065	24.4331	55.7585	59.3417	63.6907	66.7659
50	27.9907	32.3574	67.5048	71.4202	76.1539	79.4900
60	35.5346	40.4817	79.0819	83.2976	88.3794	91.9517
70	43.2752	48.7576	90.5312	95.0231	100.425	104.215
80	51.1720	57.1532	101.879	106.629	112.329	116.321
90	59.1963	65.6466	113.145	118.136	124.116	128.299
100	67.3276	74.2219	124.342	129.561	135.807	140.169

### E.3 Kシグマ検定

$K$ は標準偏差の幅を示し、2 または 3 とすることが多い。一連の計数値の中で、統計的ゆらぎ以上の変動を示した計数値を検定する方法である。個々の計数値がその組の平均値と比較して、標準偏差の $K$ 倍以上の差があるならば、その計数値は放射線以外の誤ったパルスを計測した確率が高いとして棄却する(図 E. 1)。個々の計数値と平均値との差の絶対値が $K\sigma$ より大きい確率 $P(K\sigma)$ を、代表的な $K$ の値に対して表 E. 3 に示す。

$K = 2$ とした場合、計数値が「平均値 $+2\sigma$ 」を越す(または「平均値 $-2\sigma$ 」以下となる)確率は5%以下となり、統計的変動により「平均値 $+2\sigma$ 」以上となる(または「平均値 $-2\sigma$ 」以下となる)確率は極めて小さいことになる。逆に言えば、統計的なゆらぎによる計数値の変動は、 $95 \pm 2\sigma$  %内に入ることになる。

$C_i$ は $i$ 番目の計数値で、測定を $n$ 回繰り返したとする。この時、計数値が取り得る分布を正規分布と仮定したとき<sup>113</sup>、平均計数値( $\bar{C}$ )及び標準偏差( $\sigma$ )は次式で与えられる。

$$\bar{C} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i \quad (\text{E. 3})$$

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 / (n - 1)} \quad (\text{E. 4})$$

個々の計数値に対して、 $C_i > \bar{C} + K\sigma$ または $C_i < \bar{C} - K\sigma$ のデータは異常値として棄却し、改めて平均計数値 $\bar{C}$ を計算する。

$K$ シグマ検定の場合、もし異常値を持っていると偏差の幅が大きくなる。そのため、 $K$ シグマ検定の前にあらかじめカイ二乗検定を行うほうが望ましい。

<sup>113</sup> 正規分布ではなくポアソン分布を仮定した場合、平均計数値( $\bar{C}_{\text{poisson}}$ )及び標準偏差( $\sigma_{\text{poisson}}$ )は次式で与えられる。

$$\bar{C}_{\text{poisson}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i$$

$$\sigma_{\text{poisson}} = \sqrt{\bar{C}_{\text{poisson}}}$$

ここで、ポアソン分布は試行回数 $n$ が増加するとともに正規分布の形に近くなる。試行回数が10以上の場合、計数値の分布を正規分布またはポアソン分布どちらで仮定しても、同等の結果が得られる。精度に関しては正規分布よりポアソン分布の方が良い。また、正規分布を仮定した場合、測定回数例より極端に少ないと外れ値を棄却できない可能性があるため、測定回数と標準偏差の幅を適切に設定する必要がある。

(例 3)

「E. 2(例 2)」の測定結果を考える。

ここで、5 番目の計数値 254 は $\chi^2$ 検定で棄却された。

$i$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$C_i$	193	227	239	226	(254)	217	208	204	209	182

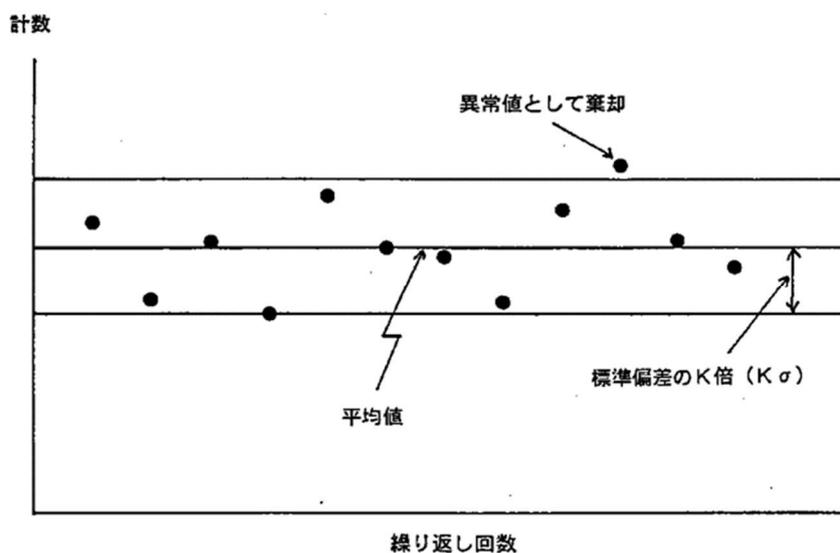
9 個のデータから平均値及び標準偏差を計算すると、次のようになる。

$$\bar{C} = 212 \quad \sigma = 17.76$$

$K = 2$ とおくと、 $\bar{C} + 2\sigma = 247.5$ 、 $\bar{C} - 2\sigma = 176.5$ となり、棄却される計数値はない。

表 E. 3 一定の偏差を超える確率

$K$	1.00	1.64	1.96	2.00	3.00
$P(K\sigma)$	0.317	0.100	0.05	0.046	0.0026
用語	標準偏差	90 %誤差	95 %誤差		



図E. 1 測定値のばらつき

## 解説 F 放射能濃度の計算例

### F.1 金属電極を用いた電解濃縮法におけるトリチウム濃度の計算例<sup>114</sup>

金属電極を用いた電解濃縮法におけるトリチウム濃度の計算例を以下に示す(図 2.7 トリチウム電解濃縮用記録簿の例を参照)。

#### (1) アルカリ電解溶液、電解製セルの準備

① 共栓付き三角フラスコに過酸化ナトリウムを 2.53 g を秤取る。

② これに蒸留済みの試料水を加えて 505 g の電解液を調製する。

$$505.00 \text{ g (Na}_2\text{O}_2\text{+試料水)}$$

③ ガラス製セルの質量を測定し、W1とする。

$$W1 = 505.07 \text{ g}$$

④ ガラス製セルに、調製した電解液を 500 g 加え、その時の質量をW2とする。

$$W2 = W1 + 500.00 \text{ g} = 1005.07 \text{ g}$$

⑤ これに金属電極を挿入して、質量を測定し、W3とする。

$$W3 = W2 + 397.83 \text{ g} = 1402.90 \text{ g}$$

⑥ 電解後の全質量(ガラス製セル+電解液+金属電極)を秤り、W4とする。

$$W4 = 962.69 \text{ g}$$

⑦ トリチウム濃度既知試料についても同様の操作を行う。

#### (2) 電解濃縮率の計算

⑧ 電解前の試料水の質量 $V_i$ を計算する<sup>115</sup>。

$$V_i = (W2 - W1) \times 0.995 = (1005.07 - 505.07) \times 0.995 = 497.5 \text{ g}$$

⑨ 電解後の濃縮水の質量 $V_f$ を計算する。

$$V_f = V_i - (W3 - W4) = 497.5 - (1402.90 - 962.69) = 57.29 \text{ g}$$

⑩ 水 1 g を電解するのに必要な積算電流値は 2.98 Ah であるので、実際に流した積算電流値より計算される理論値(電解される水の質量の理論値)を計算する。

$$\text{積算電流値} = 1296.82 \text{ Ah}$$

$$\text{理論値} = 1296.82 / 2.98 = 435.17 \text{ g}$$

<sup>114</sup> 試料水を供試量 500.00g、測定供試量 50.00 g とした場合について記載した。供試量、測定供試量、試薬量、積算電流値については条件に応じて適宜変更する。

<sup>115</sup> 過酸化ナトリウム 2.53 g に試料水を加えて 505.00 g の電解液を調製した場合、電解液中の試料水の比率は $(505.00 - 2.53) / 505.00 = 0.995$ となる。

- ⑪ 電解された水の質量(実験値:  $V_i - V_f$ )と理論値との差を計算し、熱による蒸発損失量を把握する。通常 5 g 程度の蒸発損失が見られる。

$$\begin{aligned} \text{実測値} - \text{理論値} &= (V_i - V_f) - 435.17 \\ &= (497.5 - 57.29) - 435.17 = 5.04 \text{ g} \end{aligned}$$

- ⑫ 体積濃縮比  $N$  を計算する。

$$N = V_i/V_f = 497.5/57.29 = 8.68$$

- ⑬ トリチウム濃度既知試料についても同様に  $V_i$ 、 $V_f$  及び  $N$  を計算する。

$$\text{STD - 1} \quad V_i = 497.5 \text{ g} \quad V_f = 58.03 \text{ g} \quad N = 8.57$$

$$\text{STD - 2} \quad V_i = 497.5 \text{ g} \quad V_f = 57.49 \text{ g} \quad N = 8.65$$

- ⑭ 電解前のトリチウム濃度既知試料の全放射エネルギーを電解濃縮終了日に対して減衰補正したものを  $T_i \times V_i$  として計算する。STD - 1 について以下に計算例を示す。

分取したトリチウム標準溶液  $V_a$  g 中のトリチウム量

$$T_i \times V_a = 10.750 \text{ Bq/g} \times 9.9790 \text{ g} = 107.27 \text{ Bq}$$

電解セル中の電解液  $V_b$  g 中のトリチウム量

$$\begin{aligned} T_i \times V_b &= 107.27 \text{ Bq} \times (W_2 - W_1)/(\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{試料水}) \\ &= 107.27 \times (1005.07 - 505.07)/505.00 = 106.21 \text{ Bq} \end{aligned}$$

$$\text{減衰補正係数}^{116} \quad DF = 0.91098$$

$$T_i \times V_i = T_i \times V_b \times DF = 106.21 \times 0.91098 = 96.755 \text{ Bq (STD - 1)}$$

$$T_i \times V_i = 96.136 \text{ Bq (STD - 2)}$$

- ⑮ 電解前のトリチウム濃度既知試料のトリチウム濃度  $T_i$  を計算する。

$$T_i = (T_i \times V_i)/V_i = 96.755/497.5 \times 1000 = 194.48 \text{ Bq/kg (STD - 1)}$$

$$T_i = 193.24 \text{ Bq/kg (STD - 2)}$$

- ⑯ 液体シンチレーションカウンタを用いて濃縮後のトリチウム濃度既知試料中のトリチウム濃度  $T_f$ <sup>117</sup> を実測する。

$$T_f = 1224 \text{ Bq/L (STD - 1)}$$

$$T_f = 1244 \text{ Bq/L (STD - 2)}$$

- ⑰ トリチウム濃縮率  $T_f/T_i$  を計算する。

$$T_f/T_i = 1224/194.48 = 6.29 \text{ (STD - 1)}$$

<sup>116</sup> トリチウムの半減期を 12.32 年として計算する。

<sup>117</sup> 電解前のトリチウム濃度既知試料と減衰補正日を統一する必要がある為、電解終了日に減衰補正する。

$$Tf/Ti = 6.44 \text{ (STD - 2)}$$

- ⑱ トリチウム残留率 $R = (Tf \times Vf)/(Ti \times Vi)$ を計算する。

$$R = (Tf \times Vf)/(Ti \times Vi) = 1224 \div 1000 \times 58.03/96.755 \\ = 0.7341 \text{ (STD - 1)}$$

$$R = 0.7439 \text{ (STD - 2)}$$

- ⑲  $R$ の平均値を求め、試料水のトリチウム濃縮率 $F$ を計算する。

$$\bar{R} = (0.7341 + 0.7439)/2 = 0.7390$$

$$F = N \times R = 497.5 \div 57.29 \times 0.7390 = 6.42$$

(3) トリチウム濃度の計算

- ⑳ 電解後の試料のトリチウム濃度を計算する。

$$\text{濃縮後のトリチウム濃度} = (1.6318 \pm 0.20096) \text{ Bq/L}$$

- ㉑ トリチウム濃縮率 $F$ で除し<sup>118</sup>、減衰補正する。

$$DF = 0.976557$$

$$\text{分析試料水のトリチウム濃度} = (1.6318 \pm 0.20096)/F/DF \\ = (1.6318 \pm 0.20096)/6.42/0.976557 \\ = (0.26028 \pm 0.03205) \text{ Bq/L}$$

<sup>118</sup> トリチウム濃度既知試料の濃縮率ではなく、試料水の体積濃縮比 $N$ に電解前と電解濃縮後のトリチウム濃度既知試料の放射能(Bq)比から求めたトリチウム残留率 $R$ を乗じて算出したトリチウム濃縮率 $F$ を使用する。

**F.2** 固体高分子電解質を用いた電解濃縮法におけるトリチウム濃度の計算例<sup>119</sup>

(1) 濃度既知(約 10 Bq/L)のトリチウム水を調製する。

- ① 値付けされたトリチウム水10.750 Bq/g at 2020/5/9を6.6413 g分取する。
- ② 無トリチウム水を加えて、分取したトリチウム水を希釈し、6211.4 gにする。
- ③ 調製したトリチウム水のトリチウム濃度 $T_i$ を以下のように計算する。

$$T_i = 10.750 \times \frac{6.6413}{6211.4} \times 1000 = 11.494 \text{ Bq/L at 2020/5/9}$$

- ④ トリチウム水を $V_i = 1000$  g秤取り、電解濃縮する。

(2) 電解濃縮後のトリチウム濃度を求める。

- ⑤ 液体シンチレーション計数装置より得られた、濃縮水の計数率よりバックグラウンド計数率を差し引き、正味計数率を求める。

$$\text{濃縮水の計数率} = (69.27 \pm 0.3722) \text{ cpm}$$

$$\text{バックグラウンド計数率} = (3.958 \pm 0.06291) \text{ cpm}$$

$$\text{正味計数率} = (65.31 \pm 0.3775) \text{ cpm}$$

- ⑥ 正味計数率、計数効率及び測定供試量より濃縮後のトリチウム濃度を計算する。

$$\text{計数効率} = 25.60 \%$$

$$\text{測定供試量} = 50.00 \text{ mL}$$

$$\text{濃縮後のトリチウム濃度}$$

$$= (65.31 \pm 0.3775) / 25.60 \times 100 / 60 / 50.00 \times 1000$$

$$= (85.04 \pm 0.4915) \text{ Bq/L}$$

- ⑦ 得られた濃縮水のトリチウム濃度 $T_f$ を基準日(値付け日)に減衰補正<sup>120</sup>する。

$$\text{計測日} = 2022/1/13$$

$$\text{経過日数} = 614 \text{ 日}$$

$$\text{減衰補正係数 } DF = 0.9098$$

$$T_f = (85.04 \pm 0.4915) / 0.9098 = (93.47 \pm 0.540) \text{ Bq/L}$$

(3) 装置定数 $Z = T_f / T_i$ を求める。

- ⑧ 算出した $T_i$ 及び計測された $T_f$ より装置定数 $Z$ を求める。

$$Z = T_f / T_i = 93.47 / 11.494 = 8.132$$

<sup>119</sup> 試料水を供試量 1000 g とした場合について記載した。供試量、試薬量、積算電流値については条件に応じて適宜変更する。

<sup>120</sup> トリチウムの半減期を 12.32 年として計算する。

⑨ 以上Zを求める一連の操作を計5回行い、その平均値を装置定数として使用する。

(4) 分析試料水中のトリチウム濃度計算

⑩ 蒸留済みの分析試料水 $V_i = 1000$  gを秤取り、電解濃縮する。

⑪ 液体シンチレーションカウンタを用いて、濃縮後の試料水のトリチウム濃度を算出する。

$$\text{濃縮後のトリチウム濃度} = (0.6172 \pm 0.1523) \text{ Bq/L}$$

⑫ 得たトリチウム濃度を装置定数Zで除して、分析試料水のトリチウム濃度を算出する。

$$\begin{aligned} \text{分析試料水のトリチウム濃度} &= (0.6172 \pm 0.1523)/8.414 \\ &= (0.0734 \pm 0.0181) \text{ Bq/L} \end{aligned}$$

## 解説 G トリチウム分析における不確かさの評価

トリチウム測定による環境試料の測定の場合は、測定対象量は測定試料中の単位供試量（質量、体積など）当たりの放射能、つまり放射能濃度である。この放射能濃度に影響を及ぼす条件をすべて拾い上げて完全に定義することは非常に困難である。その意味において放射能濃度の真の値を得ることはほぼ不可能であり、得られた測定結果は、一連の測定の過程でどのように厳密に測定や解析を実施したとしても、一般的には、あくまで放射能濃度の真の値の近似か推定値でしかない。また、この不完全さにより最終的に得られる測定結果はある変動幅を持って得られることになる。

トリチウム測定では放射能濃度を直接測定しているのではなく、測定の対象となる放射性核種の放出するβ線がシンチレータと相互作用を起し、放出されたシンチレータ光が検出器に到達した数を計数している。そして、測定の結果である放射能濃度は、検出器からの計数値だけではなく、測定試料の供試量、検出器の計数効率、測定時間及びその他の補正係数といった入力量の関数として算出されることになる。

$$A = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = f(N, m, t, \varepsilon, \gamma, \dots) \quad (\text{G. 1})$$

ここで、

$A$  : 放射能濃度

$f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$  : 放射能濃度を導出する計算を表現する関数

$N, m, t, \varepsilon, \gamma, \dots$  : 放射能濃度を求めるために必要な入力量

求めるべき放射能濃度の標準不確かさは、放射能濃度の導出に関わる全ての入力量の不確かさを合成した値で評価される。それぞれの入力量が全て独立な（相関がない）場合、それぞれの入力量の不確かさは次の式に従って合成される。

$$u(A) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\partial f}{\partial x_i} u(x_i) \right\}^2} \quad (\text{G. 2})$$

ここで、

$u(A)$  : 放射能濃度の合成標準不確かさ

$u(x_i)$  : 入力量 $x_1, x_2, x_3, \dots$ の標準不確かさ

式 (G. 2) において微分係数  $\partial f/\partial x_i$  は感度係数と呼ばれ、出力量  $A$  が入力量  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  のそれぞれの値の変化に伴ってどのように変化するかを記述する。例えば、入力量  $x_i$  の微小変化  $\Delta x_i$  によって生じる出力量  $A$  の変化は  $(\Delta A)_i = (\partial f/\partial x_i)(\Delta x_i)$  で与えられる。この変化が入力量  $x_i$  の標準不確かさによって生じるものであれば、対応する出力量  $A$  の変化は  $(\partial f/\partial x_i)u(x_i)$  となる。

また、出力量  $A$  が入力量  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  の乗除のみで表わされる場合、出力量の相対標準不確かさはそれぞれの入力量の相対標準不確かさの 2 乗和の平方根で求めることができる。従って、式 (G. 2) は次の式となる。

$$\frac{u(A)}{A} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{u(x_i)}{x_i} \right\}^2} \times 100 (\%) \quad (\text{G. 3})$$

ここで、

$u(A)/A$  : 放射能濃度の相対合成標準不確かさ

$u(x_i)/x_i$  : 入力量  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  の相対標準不確かさ

本解説では、式 (G. 3) を用いて不確かさの評価を行う。

#### G. 1 不確かさの評価手順

測定の不確かさの評価は一般に以下のような手順で行われる。

- ① 測定結果に影響を及ぼす要因をピックアップし測定のモデル式として整理する。
- ② モデル式に基づき不確かさの要因を整理する。
- ③ 個々の不確かさの要因について不確かさを評価する。
- ④ 個々の不確かさを全て合成し、測定の結果の不確かさを求める。

上述した不確かさの評価の手順に従って以下に概略を示す。

- ① 測定結果に影響を及ぼす要因をピックアップし測定のモデル式として整理する。

測定の手順及び精度管理による許容基準などから最終的な測定結果に影響を及ぼすような要因を可能な限りピックアップし、測定のモデル式として整理する。

② モデル式に基づき不確かさの要因を整理する。

トリチウム測定に伴う放射能濃度の定量に伴う不確かさの要因は大きく次の3種類に分けられる。

- ・ 試料の分析に係る不確かさ
- ・ 校正及び補正に係る不確かさ
- ・ 試料の測定に係る不確かさ

それぞれの項目にはさらに詳細な要因が考えられる。図 G. 1 に不確かさの要因を特定するために作成した不確かさの要因図の例を示す。図 G. 1 に示された要因以外にも、測定の結果に影響を及ぼす要因が存在する可能性があることに注意が必要である。

③ 個々の不確かさの要因について不確かさを評価する。

不確かさを評価する方法は、タイプ A 評価とタイプ B 評価の2つに分類される。

タイプ A 評価は、一連の観測値の統計的解析による不確かさの評価方法であり、それぞれの要因について、繰り返し測定から実験標準偏差を求めて標準不確かさとする。

タイプ B 評価は、一連の観測値の統計的解析以外の手段による不確かさの評価方法であり、それぞれの要因について、起こり得る変動について入手できる全ての情報に基づく科学的判断によって評価する。入手できる情報とは、次のようなものがある。

- ・ 製造業者の仕様
- ・ 校正その他の証明書に記載されたデータ
- ・ ハンドブックから引用した参考データに割り当てた不確かさ
- ・ 当該材料及び測定器の挙動及び特性についての一般的知識または経験

それぞれの不確かさの要因全てが、評価すべき測定の結果の不確かさに対して寄与が大きい訳ではない。それぞれの不確かさの評価を行い、不確かさを合成して全体の不確かさに対する寄与を求め、ほとんど寄与のない項目については今後の測定で評価しなくても差し支えない。

④ 個々の不確かさを全て合成し、測定の結果の不確かさを求める。

③によって得られた個々の不確かさをすべて合成して合成標準不確かさを求める。

④によって得られる合成標準不確かさは、測定結果に結び付けられた標準偏差を表している。測定結果を含むと期待できる区間を表すことが必要な場合には、包含係数 $k$ を合成標準不確かさに乗じて拡張不確かさとする。 $k$ は信頼の水準と $t$ -分布から決定され、一般に2~3の間で選ばれることが多い。放射能濃度測定では、測定結果の分布は正規分布とみなすことができるため、信頼の水準が約95%のとき $k = 2$ となる。測定結果の報告の際は、測定値に併記した不確かさがどのような値であるのか(合成標準不確かさであるのか拡張不確かさ( $k = 2\sim 3$ )であるのか)を必ず明記する。

## G.2 不確かさの計算手順

### G.2.1 試料の分析に係る不確かさ

#### (1) 秤量 ( $u_1$ )

校正証明書に記載されている不確かさ（不確かさ方程式）を用いる。記載されている不確かさが相対値でない場合は、次の式により相対標準不確かさを算出する。

$$u_1 = \frac{u(w)}{w} \quad \text{(G. 4)}$$

ここで、 $u(w)$ ：秤量値の不確かさ(g)  $w$ ：秤量値(g)

校正証明書に記載がない場合は、以下を参考に計測器の指示値の丸め誤差による不確かさと繰り返し測定 of 精度による不確かさをそれぞれ評価し、それらを合成して秤量の不確かさとする。

#### ① 指示値の丸め誤差による不確かさ

電子天びんの読取限界（最小目盛）を $l$ とすると、零点及び秤量値のそれぞれにおいて、 $\pm l/2$ を上下限とする矩形分布となる。これら 2 つの分布を合成することで得られる、 $\pm l$ を上下限とする三角分布から相対標準不確かさを求める。

$$u_{1a} = \frac{l}{\sqrt{6}w} \quad \text{(G. 5)}$$

ここで、 $l$ ：読取限界(g)  $w$ ：秤量値(g)

#### ② 繰り返し測定 of 精度による不確かさ

繰り返し測定による評価は、測定試料の質量を通常の測定時と同じ要領で 10 回程度繰り返し測定を行い、その平均値及び標準偏差を算出し、相対標準不確かさは次のとおりとなる。

$$\frac{w_{STD}}{\bar{w}} \quad \text{(G. 6)}$$

ここで、 $\bar{w}$ ：繰り返し測定 of 平均値(g)  $w_{STD}$ ：繰り返し測定 of 標準偏差(g)

実際の運用における測定において、 $n$ 回の繰り返し of 平均値を採用する場合、その標準不確かさは次式で与えられる。

$$u_{1b} = \frac{w_{STD}}{\bar{w}} \times \frac{1}{\sqrt{n}} \quad \text{(G. 7)}$$

$n$ ：繰り返し数

③ 秤量の不確かさの合成

$u_{1a}$ と $u_{1b}$ を合成し、秤量の相対標準不確かさとする。

$$u_1 = \sqrt{(u_{1a})^2 + (u_{1b})^2} \quad (\text{G. 8})$$

【計算例】

読取限界0.01 gの電子天びんで93.81 gの秤量値のとき、

$$u_{1a} = \frac{0.01}{\sqrt{6} \times 93.81} \times 100 = 0.0044 \%$$

繰り返し測定によって、表 G. 1 の結果を得たとき、

表 G. 1 質量の繰り返し測定の結果

回数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
測定値 (g)	93.78	93.81	93.82	93.8	93.81	93.8	93.81	93.81	93.82	93.81

測定値の平均 : 93.807 g

標準偏差 : 0.0116 g

$$\frac{0.0116}{93.807} \times 100 = 0.012 \%$$

試料の秤量では通常は1回の測定値を採用するため

$$u_{1b} = \frac{0.0116}{93.807} \times 100 \times \frac{1}{\sqrt{1}} = 0.012 \%$$

従って、秤量の不確かさは

$$u_1 = \sqrt{0.0044^2 + 0.012^2} = 0.013 \%$$

G. 2. 2 校正及び補正に係る不確かさ

トリチウム測定においては、測定試料のクエンチングによる効率の変化を考慮しなくてはならない。そこで、複数のトリチウム標準線源を用いてクエンチング補正曲線を作成する必要がある。クエンチング補正曲線作成時に考慮する不確かさを下記のように評価する。

(2) 標準線源の不確かさ ( $u_2$ )

校正用線源の成績書に記載されている不確かさを用いる。

(3) 標準線源の秤量 ( $u_3$ )

【計算例】

読取限界 0.0001 g の電子天びんで 2.0012 g の秤量値のとき、

$$u_{3a} = \frac{0.0001}{\sqrt{6} \times 2.0012} \times 100 = 0.0020 \%$$

繰り返し測定によって、表 G. 2 の結果を得たとき、

表 G. 2 質量の繰り返し測定の結果

回数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
測定 (g)	2.0011	2.0013	2.0009	2.0013	2.0010	2.0012	2.0012	2.0014	2.0009	2.0012

測定値の平均 : 2.0012 g

標準偏差 : 0.000172 g

$$\frac{0.000172}{2.0012} \times 100 = 0.0086 \%$$

試料の秤量では通常は 1 回の測定値を採用するため

$$u_{3b} = \frac{0.000172}{2.0012} \times 100 \times \frac{1}{\sqrt{1}} = 0.0086 \%$$

従って、秤量の不確かさは

$$u_3 = \sqrt{0.0020^2 + 0.0086^2} = 0.0088 \%$$

(4) 測定系の変動

校正時の測定期間内における測定系の変動に起因する不確かさは小さく、他の要因と比較して無視できると考えられるので省略する。

(5) 計数の統計による不確かさ ( $u_4$ )

標準線源を測定して得られる計数とその計数の統計による不確かさから相対標準不確かさを算出する。そして、各々の線源について算出した相対標準不確かさのうち最大値をその補正曲線の相対標準不確かさとして使用する。

$$u_4 = \frac{\sigma_{source}}{N_{source}} \quad (G.9)$$

ここで、 $N_{source}$  : 線源による計数  $\sigma_{source}$  : 計数の統計による不確かさ

【計算例】

標準線源の測定によって、表 G.3 の結果を得たとき、

表 G.3 校正用線源の測定結果

クエンチングの指標値	計数 (count)	計数に係る 標準不確かさ	相対標準不確かさ (%)
5.08	149213	386.28	0.2589
4.57	150506	387.95	0.2578
4.06	148835	385.79	0.2592
3.57	142810	377.90	0.2646
3.30	137865	371.30	0.2693
3.03	131359	362.43	0.2759
3.00	131814	363.06	0.2754
2.90	129017	359.19	0.2784
2.91	129063	359.25	0.2784
2.73	104546	323.34	0.3093

$$u_4 = 0.31 \%$$

注 校正に複数の線源を用いた場合は、全てのクエンチング指標の相対標準不確かさの最大値を用いる。

(6) 校正式のフィッティング ( $u_5$ )

各クエンチング用標準線源の校正データより、[実測に対する変動率]を算出し、そのうち最大のものを、校正式のフィッティングの相対標準不確かさとする。

$$u_5 = f_{max}$$

(G. 10)

ここで、 $f_{max}$  : [実測に対する変動率]の最大値

【計算例】

校正用線源を用いて効率校正を行い、表 G. 4 の結果を得たとき

表 G. 4 各クエンチング指数の校正データ

クエンチング指標	フィッティング値	実測値	実測に対する変動率 (%)
5.08	30.90993	30.88683	-0.0748
4.57	31.13880	31.19801	0.1898
4.06	30.74496	30.70236	-0.1388
3.57	29.43643	29.46615	0.1009
3.30	28.45430	28.46671	0.0436
3.03	27.27467	27.24113	-0.1231
3.00	27.14267	27.09100	-0.1907
2.90	26.55155	26.57039	0.0709
2.91	26.62126	26.62385	0.0097
2.73	25.57643	25.61416	0.1473

$$u_5 = 0.19 \%$$

(7) 減衰補正 ( $u_6$ )

解析に使用している核データを参照して、半減期、半減期+不確かさのそれぞれで校正日時から測定日時までの経過時間での減衰補正係数を算出し、その差の相対値を相対標準不確かさとする。

$$DF_1 = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T}} \tag{G. 11}$$

$$DF_2 = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T+\sigma}} \tag{G. 12}$$

$$u_5 = \frac{|DF_2 - DF_1|}{DF_1} \tag{G. 13}$$

ここで、 $T$  : 半減期  $T + \sigma$  : 半減期+不確かさ  $t$  : 経過時間

$DF_1$  :  $T$ における減衰補正係数  $DF_2$  :  $T + \sigma$ における減衰補正係数

### 【計算例】

トリチウムの半減期及びその不確かさ、検定日から 60 日後に測定したと仮定したときの  $DF_1$  及び  $DF_2$  を表 G. 5 に示す。使用した核データは ENSDF (Evaluated Nuclear Structure Data File) である(2022 年 9 月時点)。

表 G. 5 トリチウムの半減期及びその不確かさ

半減期(年)	半減期の 不確かさ(年)	$DF_1$	$DF_2$	相対標準 不確かさ(%)
12.32	0.02	0.990800	0.990815	0.0015

$$u_6 = 0.0015 \%$$

#### G. 2.3 試料の測定に係る不確かさ

トリチウム測定においては、測定試料による計数率をバックグラウンド計数率で差し引いた正味計数率にクエンチング補正及び半減期補正を行い、放射能濃度を算出する。測定において考慮する不確かさは下記のように評価する。

#### (8) 計数の統計による不確かさ ( $u_7$ )

G. 2.2 校正及び補正に係る不確かさにおける計数の統計による不確かさ ( $u_4$ ) と同様である。ただし、不確かさの計算には未知試料の正味計数率を用いる。

$$u_7 = \frac{\sigma_{sample}}{N_{sample}} \quad (G. 14)$$

ここで、 $N_{sample}$  : 未知試料の正味計数率  $\sigma_{sample}$  : 計数率の統計による不確かさ

#### (9) 測定系の変動 ( $u_8$ )

精度管理により設定されている変動幅の許容基準(相対値)を上下限とする矩形分布とする。

$$u_8 = \frac{Ac}{\sqrt{3}} \quad (G. 15)$$

ここで、 $Ac$  : 変動幅の許容基準の上限

また、精度管理(トレンドチャート)によって測定系の変動が得られている場合は、その値を不確かさとする。

【計算例】

基準線源の測定によって精度管理をし、許容基準を±0.3%としているとき、

$$u_8 = \frac{0.3}{\sqrt{3}} = 0.17\%$$

(10) 減衰補正 ( $u_9$ )

G.2.2 校正及び補正に係る不確かさにおける減衰補正の不確かさ ( $u_6$ ) と同様である。例として、採取日から60日後に測定したと仮定する。

$$u_9 = 0.0015\%$$

表 G.6 不確かさバジェットシート

不確かさの要因	相対標準不確かさ
試料の分析に係る不確かさ	
秤量	$u_1$
校正及び補正に係る不確かさ	
標準線源の不確かさ	$u_2$
標準線源の秤量	$u_3$
計数の統計による不確かさ	$u_4$
校正式のフィッティング	$u_5$
減衰補正	$u_6$
試料の測定に係る不確かさ	
計数の統計による不確かさ	$u_7$
測定系の変動	$u_8$
減衰補正	$u_9$

表 G.7 計算例 不確かさバジェットシート

不確かさの要因	相対標準不確かさ (%)
試料の分析に係る不確かさ	
秤量 ( $u_1$ )	0.013
校正及び補正に係る不確かさ	
標準線源の不確かさ ( $u_2$ )	2.85
標準線源の秤量 ( $u_3$ )	0.00088
計数の統計による不確かさ ( $u_4$ )	0.31
校正式のフィッティング ( $u_5$ )	0.19
減衰補正 ( $u_6$ )	0.0015
試料の測定に係る不確かさ	
計数の統計による不確かさ ( $u_7$ )	測定試料の計数結果から求める
測定系の変動 ( $u_8$ )	0.17
減衰補正 ( $u_9$ )	0.0015
相対合成標準不確かさ (計数の統計による不確かさ $u_7$ を除く)	2.88

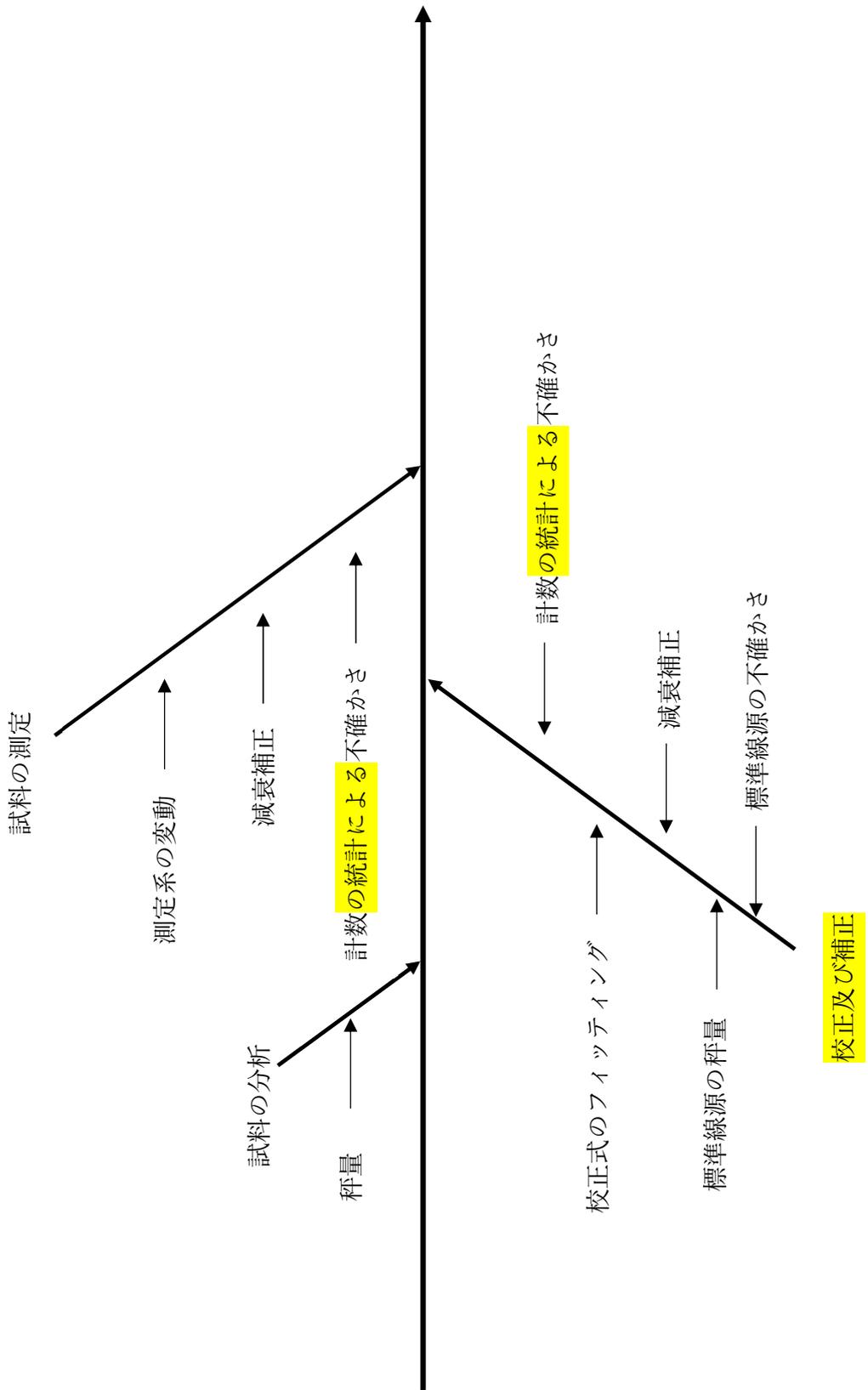


図 G.1 トリチウム測定における不確かさ要因図 (例)

## 解説 H 検出下限値の計算例

### H.1 IS011929 による検出下限値

#### H.1.1 概念

IS011929 による検出下限値はバックグラウンド値及び測定値それぞれの分布について、第1種の過誤、第2種の過誤による概念を導入し、決定しきい値及び検出下限値を定義している。さらに、それぞれの分布の標準偏差に不確かさを取り扱えるようにしたものである。Kaiser の方法では測定値の分布の標準偏差は計数に係る不確かさを用いるが、IS011929 による検出下限値では、分布の標準偏差は、ISO の「測定における不確かさの表現のガイド」(GUM)に基づき、測定量の合成標準不確かさを用いる。

#### H.1.2 決定しきい値

物理的影響が存在すると決定する値で、次のようなブランク測定の分布により定義され、以下の式で表される。

$$a^* = k_{1-\alpha} \times \tilde{u}(0)$$

※ $\tilde{u}(0)$  : 最良推定値が0の場合の測定量の不確かさ (H.1)

測定の対象となる放射性核種を全く含まないバックグラウンド測定において、測定値は図 H.1 のような分布 ( $\mu = 0$ ) となる。この分布において、信頼度  $1 - \alpha$  (危険率  $\alpha$ ) となる区間の上限値を超える測定値を、ブランクとは有意に異なり物理的影響が存在する「第1種の過誤」の値として、決定しきい値とする。このとき、第一種の過誤となる確率は  $\alpha$  である。

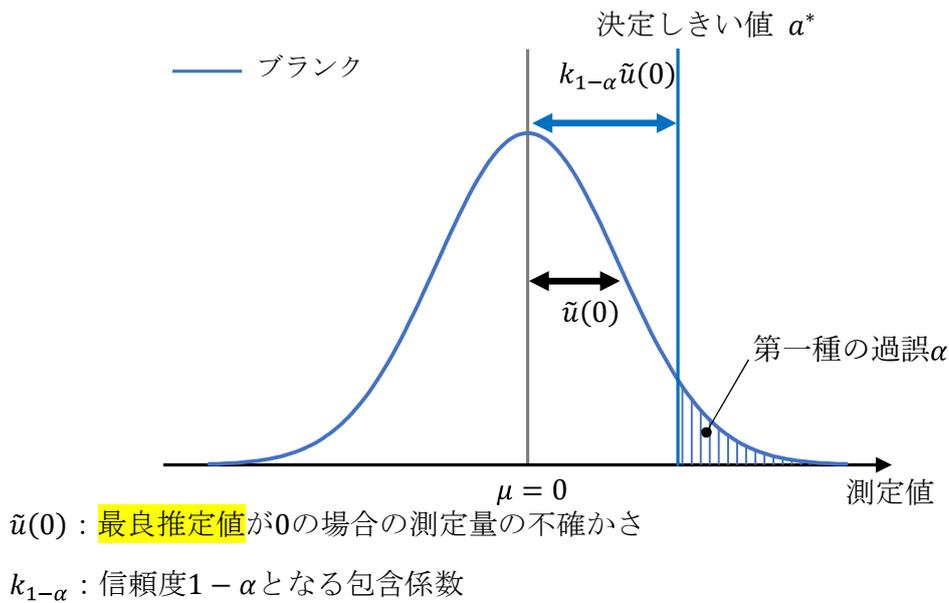


図 H.1 決定しきい値

### H.1.3 検出下限値

測定値がブランクによるものだけではなく試料に由来するものであるとする値で、次のように定義される。

$$a^\# = a^* + k_{1-\beta} \times \tilde{u}(a^\#) \tag{H.2}$$

※ $\tilde{u}(a^\#)$  : 最良推定値が $a^\#$ の場合の測定量の不確かさ

サンプルの測定において、測定量の最良推定値が決定しきい値より大きい値ではあるが決定しきい値に近い値であるとき、測定値は図 H.2 のような分布となり、ブランク測定の分布と重なる。

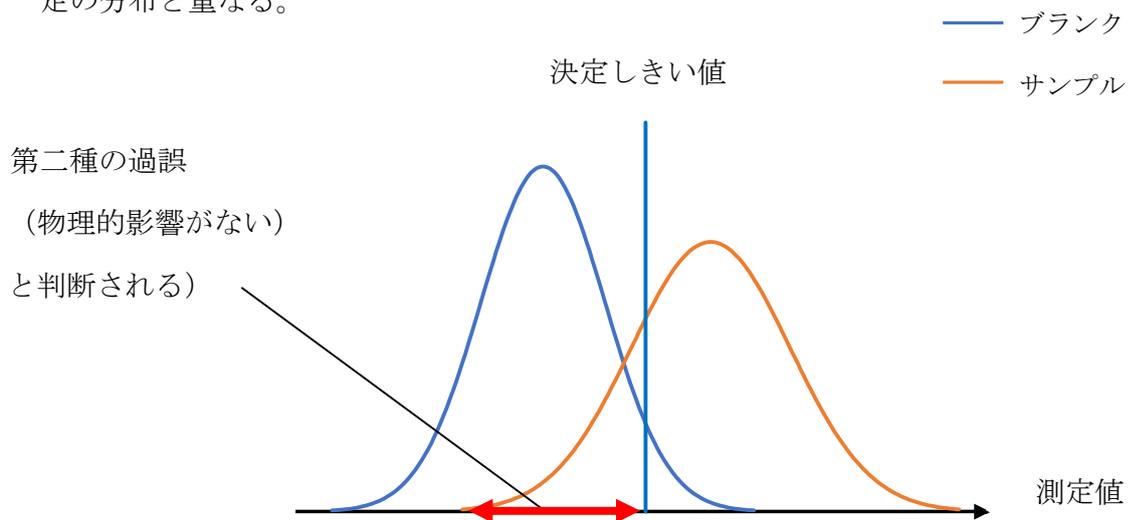
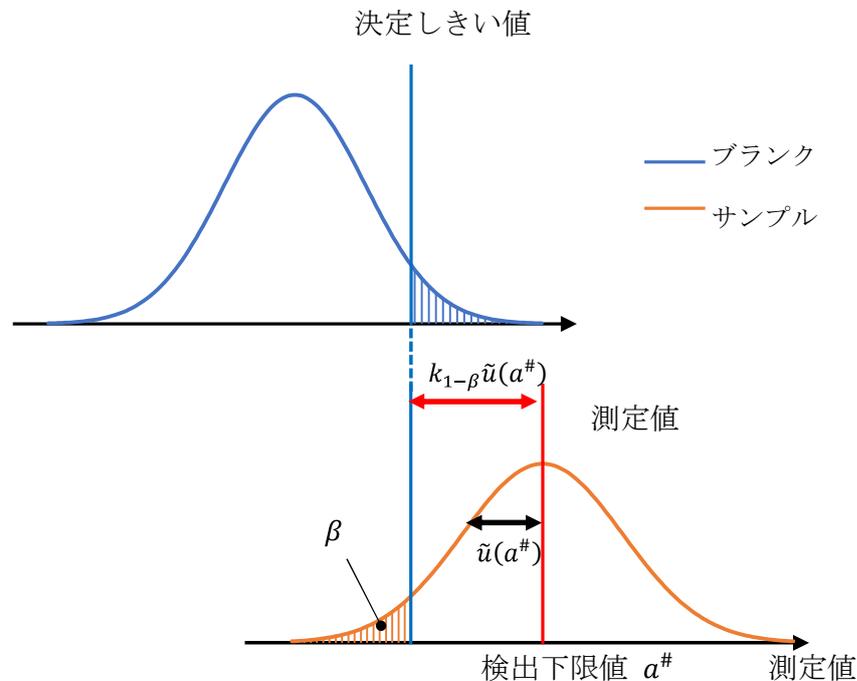


図 H.2 測定量の最良推定値が決定しきい値に近い値のときの測定値の分布

このとき、図 H. 2 の赤で示された区間の測定値は決定しきい値を下回り物理的影響は存在しないと判断される。そこで、サンプル測定分布において、信頼度  $1 - \beta$  (危険率  $\beta$ ) となる区間を設け、図 H. 3 のように、その区間の下限値が決定しきい値と一致するときの測定量の最良推定値を検出下限値とする。このとき、第二種の過誤となる確率は  $\beta$  である。



$\tilde{u}(a\#)$  : 最良推定値が  $a\#$  の場合の測定量の不確かさ

$k_{1-\beta}$  : 信頼度  $1 - \beta$  となる包含係数

図 H. 3 検出下限値

検出下限値は、ガイドライン値  $a_r$  との比較により測定手順の評価に用いられる。  $a\# < a_r$  のとき、測定手順は適切と評価される。  $a\# > a_r$  となった場合、測定時間が長くする、カウントを見直すなど、検出下限値を減らす必要がある。 ISO11929-4:2022 では一般的な測定においてはガイドライン値  $a_r$  は 3 Bq としている。(バックグラウンドのカウントが少ない場合については 0.1 Bq と定めている。)

ここで、ISO11929-1:2019 によるガイドライン値  $a_r$  とは検出能力に関して科学的、法的またはその他の要件に対応する値であり、さらに検出下限値との比較により測定手順の評価を目的とした値のことである。

注記 1 例としてガイドライン値は放射能、比放射能、放射能濃度、放射能面密度または線量率として与えられる。

注記 2 検出下限値とガイドライン値とを比較することにより、測定手順がガイドライン値によって定められた要件を満たしているかどうかを判断することができ、従って、測定目的に適しているかが決定される。測定手順は、検出限界がガイドライン値より小さい場合に要件を満たす。

注記 3 ガイドライン値は適合要求または規制制限に規定される他の値と混合しないようにする。

図 H.4 は決定しきい値と検出下限値の概念を 1 つの図にまとめたものである。

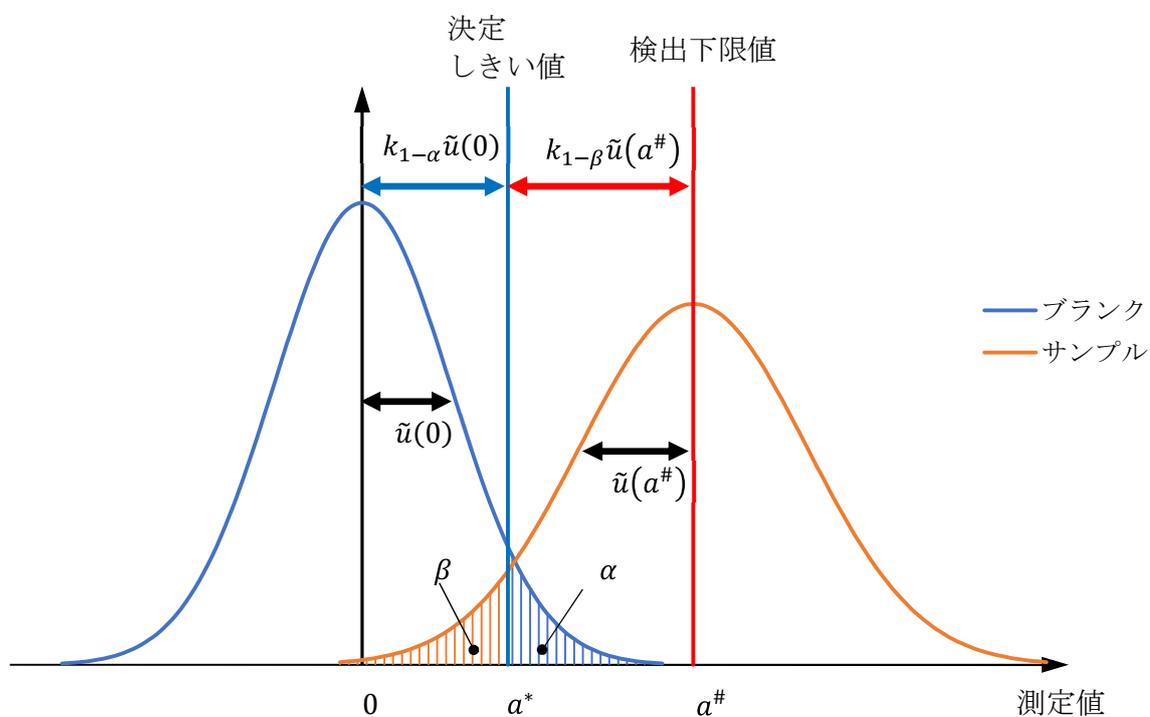


図 H.4 ISO11929 による検出下限値の概念

#### H. 1. 4 ISO11929 による検出下限値算出例

ISO11929-4<sup>121)</sup>に記載されているモデル式を用いて、決定しきい値及び検出下限値を導出する。

##### H. 1. 4. 1 計数値から放射能を求める一般式

$$a = r_n \cdot w = (r_g - r_0) \cdot w \quad (\text{H. 3})$$

ここで、

$A$  測定量 (放射能濃度)

$r_n$  正味の計数率

$r_g$  サンプル測定 of 計数率。サンプル測定 of 計数を  $n_g$ 、測定時間を  $t_g$  としたとき、 $r_g = n_g/t_g$  が成り立つ。

$r_0$  バックグラウンド測定 of 計数率。バックグラウンド測定 of 計数を  $n_0$ 、測定時間を  $t_0$  としたとき、 $r_0 = n_0/t_0$  が成り立つ。

$w$  計数率から放射能への換算係数

$$w = \frac{1}{\varepsilon_E \cdot m \cdot D}$$

$\varepsilon_E$  検出効率

$m$  供試量 (kg, L 等)

ただし、 $a$  を放射能として求める場合は不要

$D$  減衰補正係数

このとき、 $r_n$  及び  $w$  の不確かさをそれぞれ  $u(r_n)$ 、 $u(w)$  としたとき、 $a$  の不確かさ  $u(a)$  は以下で表される。

$$u(a) = r_n \cdot w \cdot \sqrt{\left(\frac{u(r_n)}{r_n}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2} \quad (\text{H. 4})$$

$$= \sqrt{w^2 u^2(r_n) + r_n^2 u^2(w)} \quad (\text{H. 5})$$

さらに、(H. 3) から  $r_n = a/w$  及び  $u(r_n) = \sqrt{r_g/t_g + r_0/t_0}$  であることから、(H. 5) に代入する。

<sup>121)</sup> ISO 11929-4:2022, Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the coverage interval) for measurements of ionizing radiation — Fundamentals and application — Part 4: Guidelines to applications. ISO 11929-4:2022 (2022)

$$u(a) = \sqrt{w^2 \left( \frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \right) + a^2 \frac{u^2(w)}{w^2}} \quad (\text{H. 6})$$

$u^2(w)/w^2$  は測定の数値に係わる不確かさを除いた相対標準不確かさ  $u_{rel}(w)$  を表している。

ISO11929 における決定しきい値及び検出下限値を算出するためには、測定量の最良推定値  $\tilde{a}$  を変数とした測定量の不確かさの関数  $\tilde{u}(\tilde{a})$  が必要となる。(H. 3) から、最良推定値  $\tilde{a}$  を用いて以下の式が表される。

$$r_g = \frac{\tilde{a}}{w} + r_0 \quad (\text{H. 7})$$

これを (H. 6) に代入して、

$$\tilde{u}(\tilde{a}) = \sqrt{w^2 \left( \left( \frac{\tilde{a}}{w} + r_0 \right) / t_g + \frac{r_0}{t_0} \right) + \tilde{a}^2 \frac{u^2(w)}{w^2}} \quad (\text{H. 8})$$

が得られる。

#### H. 1. 4. 2 決定しきい値

式 (H. 8) に測定量の最良推定値  $\tilde{a} = 0$  を代入し、(H. 1) における  $\tilde{u}(0)$  に代入する。

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot w \cdot \sqrt{\frac{n_0}{t_0 t_g} + \frac{n_0}{t_0^2}} \quad (\text{H. 9})$$

ここで、

$a^*$  決定しきい値 (Bq または Bq/kg、Bq/L 等)

$k_{1-\alpha}$  第 1 種の過誤 (ないものを在るとする過誤) を起こさない信頼区間の包含係数

#### H. 1. 4. 3 検出下限値

検出下限値を  $a^\#$  としたとき、式 (H. 8) に  $a^\#$  を代入し、(H. 2) の  $\tilde{u}(a^\#)$  に代入する。

$$a^\# = a^* + k_{1-\beta} \sqrt{w^2 \left( \left( \frac{a^\#}{w} + r_0 \right) / t_g + \frac{r_0}{t_0} \right) + a^{\#2} \frac{u^2(w)}{w^2}}$$

$$(a^\# - a^*)^2 = k_{1-\beta}^2 \left[ w^2 \left( \left( \frac{a^\#}{w} + r_0 \right) / t_g + \frac{r_0}{t_0} \right) + a^{\#2} \frac{u^2(w)}{w^2} \right]$$

$$\left(1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{rel}^2(w)\right) a^{\#2} - 2a^* a^{\#} + a^{*2} = k_{1-\beta}^2 w^2 \left(\frac{a^{\#}}{wt_g} + \frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}\right) \quad (\text{H. 10})$$

ここで、 $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k$ としたとき、(H. 9) から

$$a^{*2} = k \cdot w \left(\frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}\right)$$

となるため、この式を(H. 10)に代入する。

$$\left(1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)\right) a^{\#2} - 2a^* a^{\#} + a^{*2} = \frac{k^2 w}{t_g} a^{\#} + a^{*2}$$

$$\left(1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)\right) a^{\#2} - \left(2a^* + \frac{k^2 w}{t_g}\right) a^{\#} = 0$$

2次方程式を解くことにより、検出下限値が得られる。

$$a^{\#} = \frac{2 \cdot a^* + (k^2 \cdot w)/t_g}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)} \quad (\text{H. 11})$$

ここで、

$a^{\#}$  検出下限値 (Bq または Bq/kg、Bq/L 等)

$k$  包含係数

$$k = k_{1-\alpha} = k_{1-\beta}$$

$k_{1-\beta}$  第2種の過誤 (在るものをないとする過誤) を起こさない信頼区間の包含係数

一般的に、危険率  $\alpha = \beta = 0.05$  (5%) (包含係数  $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} \doteq 1.645$ ) としている。

$u_{rel}(w)$  換算係数  $w$  の相対標準不確かさ

試料測定の数値に係る不確かさを除き、測定に係わるすべての不確かさを合成した相対標準不確かさ

## H.2 Kaiser 法における検出下限値

サンプルの測定において、測定の対象となる放射性核種が全く含まれていないとき、バックグラウンドの正味計数値は図 H. 6 のような分布となる。このとき、正味計数値を  $r_n$ 、計数の統計による不確かさを  $\sigma$  とすると、 $r_{DL} = k\sigma$  となる検出しうる限界の計数値として、検出下限値を定義する。

$$r_{DL} = k\sigma \quad (\text{H. 12})$$

ここで、

- $\sigma$  計数に係る不確かさ
- $k$  包含係数 (3 とすることが多い)

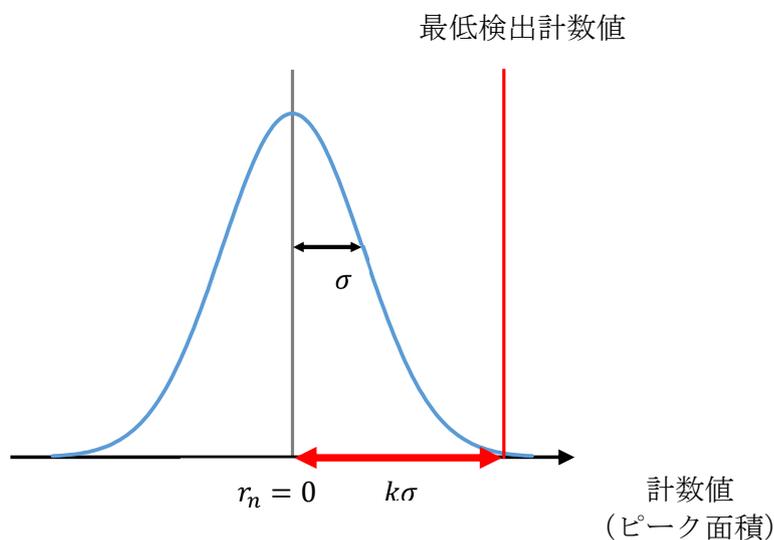


図 H. 6 Kaiser の方法による検出下限値の概念図

いま、次のように定義する。

- $r_g$  試料の全計数率 [cps]
- $r_0$  バックグラウンド計数率 [cps]
- $t_g$  試料の測定時間 [sec]
- $t_0$  バックグラウンドの測定時間 [sec]

このとき、 $r_{DL}$  及び  $\sigma$  は以下の式で表される。

$$r_{DL} = r_g - r_0 \quad (\text{H. 13})$$

$$\sigma^2 = \frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \quad (\text{H. 14})$$

(H. 13) 及び (H. 14) を (H. 12) に代入し、 $r_{DL}$  について二次方程式を解くことで、検出しうる限界の計数値が得られる。

$$r_{DL} = \frac{\frac{k^2}{t_g} + k \sqrt{\left(\frac{k}{t_g}\right)^2 + 4r_0\left(\frac{1}{t_g} + \frac{1}{t_0}\right)}}{2} \quad (\text{H. 15})$$

得られた検出し得る限界の計数値を放射能または放射能濃度に換算し、検出下限値とする。

### H.3 検出下限値の計算例

ここでは、(1) サンプルの計数率が高い場合、(2) 計数率がバックグラウンド付近の場合のそれぞれにおいて、Kaiser 法及び ISO11929 による検出下限値を算出する。

#### (1) サンプルの計数率が高い場合

##### ○測定条件

分析試料	:	水
分析方法	:	蒸留法
供試量 $m$	:	50 [mL]
測定時間 $t_g$ および $t_0$	:	50 [分]
検出効率 $\varepsilon_E$	:	27.79 [%]
秤量に係る不確かさ $u_{rel}(m)$	:	0.0058 [%]
測定器校正に係る不確かさ $u_{rel}(cal)$	:	2.85 [%]
試料の測定に係る不確かさ $u_{rel}(mea)$ (試料測定及びバックグラウンドに伴う計数の不確かさは除く)	:	2.79 [%]

表 H.1 サンプル及びバックグラウンドの計数値

測定回数	BG1 カウント	サンプル カウント	BG2 カウント
1	190	65749	191
2	170	65606	181
3	163	65374	171
4	180	65701	187
5	184	65316	163
6	206	65376	164
7	197	65417	188
8	185	64994	189
9	178	65426	183
10	173	66140	182
合計	1826	655099	1799

バックグラウンド計数率  $r_0$  [cpm] 及びサンプルの計数率  $r_g$  [cpm] はそれぞれ以下のようなになる。

$$r_0 = \frac{(1826 + 1799)}{50 \times 10 \times 2} = 3.625$$

$$r_g = \frac{655099}{50 \times 10} = 1310$$

よって、正味計数率 $r_n$  [cpm]とその不確かさ $u(r_n)$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} r_n &= (r_g - r_0) \\ &= 1310 - 3.625 \\ &= 1306.375 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u(r_n) &= \sqrt{\frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}} \\ &= \sqrt{\frac{1310}{50 \times 10} + \frac{3.625}{50 \times 10 \times 2}} \\ &= 1.620 \end{aligned}$$

次に換算係数 $w$ 、不確かさ $u(w)$ 及び相対標準不確かさ $u_{rel}(w)$ を求める。

$$\begin{aligned} w &= \frac{1}{\varepsilon_E \cdot m} \\ &= \frac{1}{\frac{27.79}{100} \times \frac{50}{1000}} \\ &= 71.97 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u(w) &= w \sqrt{u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(cal) + u_{rel}^2(mea)} \\ &= 71.97 \times \sqrt{\left(\frac{0.0058}{100}\right)^2 + \left(\frac{2.85}{100}\right)^2 + \left(\frac{2.79}{100}\right)^2} \\ &= 2.87 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_{rel}(w) &= \frac{u(w)}{w} \\ &= 0.03988 \end{aligned}$$

よって、放射能濃度 $a$ 及び合成標準不確かさ $u(a)$ が求められる。

$$\begin{aligned} a &= \frac{r_n \times w}{60} \\ &= \frac{1306.375 \times 71.97}{60} \\ &= 1567 \end{aligned}$$

$$u(a) = a \times \sqrt{\left(\frac{u(r_n)}{r_n}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2}$$

$$= 1567 \times \sqrt{\left(\frac{1.620}{1306.375}\right)^2 + \left(\frac{2.87}{71.97}\right)^2}$$

$$= 62.52$$

次に、Kaiser 法による検出下限値を求める。求めるうえで検出する計数率  $r_{DL}$  [cpm]は(H. 15)により得られる。

$$r_{DL} = \frac{\frac{k^2}{t_g} + k \sqrt{\left(\frac{k}{t_g}\right)^2 + 4r_0\left(\frac{1}{t_g} + \frac{1}{t_0}\right)}}{2}$$

$$= \frac{\frac{3^2}{50 \times 10} + 3 \sqrt{\left(\frac{3}{50 \times 10}\right)^2 + 4 \times 3.625 \times \left(\frac{1}{50 \times 10} + \frac{1}{50 \times 10 \times 2}\right)}}{2}$$

$$= 0.3220$$

最後に供試量、計数効率などを用いて放射能度に換算し、検出下限値  $a_{Kaiser}^{\#}$  [Bq/L] が得られる。

$$a_{Kaiser}^{\#} = \frac{r_{DL}}{m \times \varepsilon_E \times 60}$$

$$= \frac{0.3220}{\frac{50}{1000} \times \frac{27.79}{100} \times 60}$$

$$= 0.3862$$

一方、ISO11929 による検出下限値  $a_{ISO11929}^{\#}$ は(H. 9)及び(H. 11)から決定すべき値とともに得られる。

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot w \cdot \sqrt{\frac{n_0}{t_0 t_g} + \frac{n_0}{t_0^2}}$$

$$= 1.645 \cdot 71.97$$

$$\cdot \sqrt{\frac{1826 + 1799}{(50 \times 10 \times 2 \times 60) \times (50 \times 10 \times 60)} + \frac{1826 + 1799}{(50 \times 10 \times 2 \times 60) \times (50 \times 10 \times 2 \times 60)}}$$

$$= \mathbf{0.2058}$$

$$a_{ISO11929}^{\#} = \frac{2 \cdot a^* + \frac{k^2 \cdot w}{t_g}}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

$$= \frac{2 \cdot 0.2058 + \frac{1.645^2 \cdot 71.97}{50 \times 10 \times 60}}{1 - 1.645^2 \cdot 0.03988^2}$$

$$= \mathbf{0.4199}$$

以上の結果を表 H. 2 にまとめた。また、算出の都合上サンプル測定における半減期補正は行っていない。

表 H. 2 各パラメータと各算出方法における検出下限値

パラメータ	Kaiser 法	ISO11929
放射能濃度 $a$ [Bq/L]	1567	
合成標準不確かさ $u(a)$ [Bq/L]	62.52	
決定しきい値 $a^*$ [Bq/L]		0.2058
検出下限値 $a^\#$ [Bq/L]	0.3862	0.4199
Kaiser との比率 [%]		8.0

(2) サンプルの計数率がバックグラウンド付近の場合

○測定条件

分析試料	:	水
分析方法	:	蒸留法
供試量 $m$	:	50 [mL]
測定時間 $t_g$ および $t_0$	:	50 [分]
検出効率 $\varepsilon_E$	:	28.61 [%]
秤量に係る不確かさ $u_{rel}(m)$	:	0.0127 [%]
測定器校正に係る不確かさ $u_{rel}(cal)$	:	2.60 [%]
試料の測定に係る不確かさ $u_{rel}(mea)$ (試料測定及びバックグラウンドに伴う計数の不確かさは除く)	:	2.88 [%]

表 H.3 サンプル及びバックグラウンドの計数値

測定回数	BG1 カウント	サンプル カウント	BG2 カウント
1	127	125	122
2	112	145	109
3	134	148	130
4	123	146	144
5	148	149	137
6	138	134	137
7	124	136	118
8	138	143	145
9	125	142	103
10	125	125	133
合計	1294	1393	1278

バックグラウンド計数率  $r_0$  [cpm]及びサンプルの計数率  $r_s$  [cpm]はそれぞれ以下のようになる。

$$r_0 = \frac{(1294 + 1278)}{50 \times 10 \times 2} = 2.572$$

$$r_g = \frac{1393}{50 \times 10} = 2.786$$

よって、正味計数率  $r_n$  [cpm]とその不確かさ  $u(r_n)$ は以下となる。

$$r_n = (r_g - r_0) = 2.572 - 2.786 = 0.214$$

$$u(r_n) = \sqrt{\frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}}$$

$$= \sqrt{\frac{2.786}{50 \times 10} + \frac{2.572}{50 \times 10 \times 2}}$$

$$= 0.09024$$

次に換算係数  $w$ 、不確かさ  $u(w)$ 及び相対標準不確かさ  $u_{rel}(w)$ を求める。

$$w = \frac{1}{\varepsilon_E \cdot m}$$

$$w = \frac{1}{\frac{28.61}{100} \times \frac{50}{1000}} = 69.91$$

$$u(w) = w \sqrt{u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(cal) + u_{rel}^2(mea)}$$

$$= 69.91 \times \sqrt{\left(\frac{0.0127}{100}\right)^2 + \left(\frac{2.60}{100}\right)^2 + \left(\frac{2.88}{100}\right)^2}$$

$$= 2.71$$

$$u_{rel}(w) = \frac{u(w)}{w}$$

$$= 0.03876$$

よって、放射能濃度 $a$ 及び合成標準不確かさ $u(a)$ が求められる。

$$a = \frac{r_n \times w}{60}$$

$$= \frac{0.214 \times 69.91}{60}$$

$$= 0.2493$$

$$u(a) = A \times \sqrt{\left(\frac{u(r_n)}{r_n}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2}$$

$$= 0.2493 \times \sqrt{\left(\frac{0.09024}{0.214}\right)^2 + \left(\frac{2.71}{69.91}\right)^2}$$

$$= 0.1056$$

次に、Kaiser 法による検出下限値を求める。求めるうえで検出する計数率 $r_{DL}$  [cpm]は(H. 15)により得られる。

$$r_{DL} = \frac{\frac{k^2}{t_g} + k \sqrt{\left(\frac{k}{t_g}\right)^2 + 4r_0\left(\frac{1}{t_g} + \frac{1}{t_0}\right)}}{2}$$

$$= \frac{\frac{3^2}{50 \times 10} + 3 \sqrt{\left(\frac{3}{50 \times 10}\right)^2 + 4 \times 2.572 \times \left(\frac{1}{50 \times 10} + \frac{1}{50 \times 10 \times 2}\right)}}{2}$$

$$= 0.2727$$

最後に供試量、計数効率などを用いて放射能濃度に換算し、検出下限値 $a_{Kaiser}^{\#}$ が得られる。

$$a_{Kaiser}^{\#} = \frac{r_{DL}}{m \times \varepsilon_E \times 60}$$

$$= \frac{0.2727}{\frac{50}{1000} \times \frac{28.61}{100} \times 60}$$

$$= 0.3177$$

一方、ISO11929 による検出下限値 $a_{ISO11929}^{\#}$ は(H. 9)及び(H. 11)から決定しきい値とともに得られる。

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot w \cdot \sqrt{\frac{n_0}{t_0 t_g} + \frac{n_0}{t_0^2}}$$

$$= 1.645 \cdot 69.91$$

$$\sqrt{\frac{1294 + 1278}{(50 \times 10 \times 2 \times 60) \times (50 \times 10 \times 60)} + \frac{1294 + 1278}{(50 \times 10 \times 2 \times 60) \times (50 \times 10 \times 2 \times 60)}}$$

$$= 0.1684$$

$$a_{ISO11929}^{\#} = \frac{2 \cdot a^* + \frac{k^2 \cdot w}{t_g}}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

$$= \frac{2 \cdot 0.1684 + \frac{1.645^2 \cdot 69.91}{50 \times 10 \times 60}}{1 - 1.645^2 \cdot 0.03876^2}$$

$$= 0.3445$$

以上の結果を表 H. 4 にまとめた。また、算出の都合上サンプル測定における半減期補正は行っていない。

表 H. 4 各パラメータと各算出方法における検出下限値

パラメータ	Kaiser 法	ISO11929
放射能濃度 $a$ [Bq/L]	0.2493	
合成標準不確かさ $u(a)$ [Bq/L]	0.1056	
決定しきい値 $a^*$ [Bq/L]		0.1683
検出下限値 $a^{\#}$ [Bq/L]	0.3177	0.3445
Kaiser との比率 [%]		7.8

この場合、Kaiser 法及び ISO11929 どちらの場合でも不検出となる。



## 参 考



## 参考 A イオン交換樹脂による水試料の精製法の検討

### (1) 目的

イオン交換樹脂(陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂を混合したもの)を用いて水試料に含まれる不純物を除く方法は、蒸留法で用いるようなガラス器具や電気機器等が不要である上に短時間での前処理が可能である事から、緊急時において大量の試料数を前処理しなくてはならない状況や結果報告の迅速性が求められる状況においては蒸留法の代替法として有効である。本法は水道水、河川水、雨水のように塩濃度が低い試料には適しているが、海水のように塩濃度が高い試料では残存イオンを除去しきれない場合や、カラムが詰まる可能性があるため不適である。そこで、海水試料を希釈する事で本法に適応可能かを検討した。

### (2) 方法

- ① イオン交換水でコンディショニング(ビーカーに入れたイオン交換樹脂にイオン交換水を加えて攪拌後、デカンテーションした後同じ操作を再度繰り返す)した陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂(粒子径は >60 Mesh, 最大 5 %)を 1 : 1 で混合し、本樹脂 15mL をポリエチレン製カラムに充填した。
- ② 水道水、海水(原液、20 倍希釈、100 倍希釈)にトリチウム標準溶液を加えて、100 Bq/L に調製し、水試料とした。
- ③ 水試料 90mL をイオン交換樹脂カラムに通し、留出液を 15 mL ずつ分取した。
- ④ 各フラクション(15 mL)の電気伝導率(mS/m)及び放射能濃度を測定した。

### (3) 結果

電気伝導率の測定結果を参表 A. 1 に示す。海水原液では試料導入直後から樹脂が収縮しカラム内に気泡が発生した。また、最初のフラクション(0 mL-15 mL)は電気伝導率が 1 mS/m 以下であったが、次のフラクション(15 mL-30 mL)では電気伝導率が大幅に上昇し、樹脂のイオン除去能力を超えたものと考えられた。さらに次のフラクション(30 mL-45 mL)では完全にカラムが詰まり、送液が完全に停止した。以上のことから、本法は海水原液の精製には適さないことが確認された。海水原液以外の水試料は全ての留出液において電気伝導率が 0 もしくは 1 mS/m 以下であり、水試料中の溶存イオンが十分除かれている事が確認されたが、海水を 20 倍希釈した試料においては、75 mL-90 mL のフラクション分取時に気泡が発生し、電気伝導率が他のフラクシ

ンに比べ高かったことから、樹脂のイオン除去能力を超えた可能性があった。よって、20 倍希釈した海水の試料添加量は最大でも 90 mL 程度（樹脂量の 6 倍）とした方が良いと考えられる。放射能濃度の測定結果を参表 A. 2 に示す。最初のフラクション（0 mL-15 mL）の放射能濃度は試料水の濃度（100 Bq/L）の 7 %~19 %程度であり、留出液の組成は元々カラムに含まれていた水が 8 割以上を占めていた。最低でも樹脂量（15 mL）の 2 倍程度（30 mL）の水試料を流した後に測定試料を分取する必要があると考えられる。これらを踏まえた、分析フローを参図 A. 1 に示す。20 倍希釈した海水では樹脂量（15 mL）の 4 倍程度の試料（60 mL）を精製することができ、100 mL バイアルを用いて 100 分測定を行うと、参表 A. 3 に示すとおり検出可能レベルは 20 Bq/L 程度になると考えられる。

参表 A. 1 電気伝導率測定結果

単位：mS/m

フラクション	水道水	海水 (100 倍希釈)	海水 (20 倍希釈)	海水 (原液)
精製前	23	64	280	4400
0 mL-15 mL	0.0	0.0	0.0	0.3
15 mL-30 mL	0.0	0.0	0.0	6700
30 mL-45 mL	0.0	0.0	0.0	カラム詰まり
45 mL-60 mL	0.0	0.0	0.0	カラム詰まり
60 mL-75 mL	0.0	0.0	0.0	カラム詰まり
75 mL-90 mL	0.0	0.0	0.4	カラム詰まり

参表 A. 2 放射能濃度測定結果

単位：Bq/L

フラクション	水道水	海水 (100 倍希釈)	海水 (20 倍希釈)
0 mL-15 mL	7.3±3.7	19.0±3.7	11.9±3.2
15 mL-30 mL	104±4.5	97.8±4.4	97.2±3.8
30 mL-45 mL	97.4±4.4	108±4.5	102±3.9
45 mL-60 mL	104±4.5	106±4.4	105±3.9
60 mL-75 mL	101±4.5	112±4.5	107±3.9
75 mL-90 mL	97.7±4.5	98.6±4.4	99.6±3.8

表中の「±」は計数に係わる標準不確かさ( $k = 1$ )を表している。

参表 A. 3 海水試料のトリチウム検出可能レベル (イオン交換樹脂による精製)

測定容器	測定時間 (分)	検出可能レベル (Bq/L) ※1-3	
		海水 (20 倍希釈)	100 倍希釈
20 mL ガラスバイアル	100	200	1000
	500	100	500
	1000	60	300
100 mL フッ素樹脂製バイアル	100	20	100
	500	10	50
	1000	6	30

※1 水試料と乳化シンチレータの混合比は 1 : 1 とする。

※2 液体シンチレーションカウンタの計数効率は 25 % とする。

※3 各容器のバックグラウンド計数率は、20 mL ガラスバイアルが 20 cpm、  
100 mL フッ素樹脂製バイアルが 4 cpm とする。

陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂にそれぞれイオン交換水を加えて攪拌

┆→ 廃棄（上澄み）

陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂にそれぞれイオン交換水を加えて攪拌

┆→ 廃棄（上澄み）

陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を 1 : 1 で混合

|

イオン交換樹脂をカラムに充填（15 mL）

|

20 倍希釈した海水をイオン交換カラム（樹脂量 15 mL）に添加

┆→ 廃棄（留出液 0 mL-30 mL）

分取（留出液 30 mL-最大 90 mL まで）

|

電気伝導率測定

|

測定試料

参図 A. 1 分析フロー

## 参考 B バブリング法及び冷却凝集法を用いた大気中トリチウム採取方法

モレキュラーシーブを用いる方法、シリカゲルを用いる方法、除湿機を用いる方法、パッシブ法以外の大気中トリチウムの採取法として国外の分析機関で使用実績のあるバブリング法及び冷却凝集法を本稿で紹介する。

### B.1 バブリング法<sup>122</sup>

バブリング法は大気をバイアル内のトラップ溶液に通過させ、バブリングにより水蒸気状トリチウム、触媒で酸化された水素ガス状トリチウム及び有機物状トリチウム (CH<sub>3</sub>T など) を捕集する方法である。本稿ではベトナム原子力研究所が原子力発電所周辺の調査に使用した装置<sup>123</sup>を紹介する。装置概要を以下に、装置概略図を参図 B.1 に示す。

#### 【概要】

- ① ポンプ (図中 7) で吸引した大気はフィルター (図中 1) を通過し、大気浮遊じん等の粒子状物質が除去される。
- ② ろ過された大気は流量計 (図中 2) を通過し、流量と積算流量が表示される
- ③ 流量計を通過した大気はバイアル 2 本が直列に接続されたユニット内 (図中 3) のトラップ溶液\* (無トリチウム水もしくは濃度既知の水) にバブリングされ、トラップ溶液中に水蒸気状トリチウムが捕集<sup>124</sup>される。  
\*蒸発を防ぐために 7 °C-15 °C の不凍液で冷却 (図中 4)
- ④ 水蒸気状トリチウム捕集後の大気は電気炉で加熱 (450 °C-500 °C) された白金-アルミナ触媒カラム内 (図中 5) に導入され、水素ガストリチウム及び有機物状トリチウム (CH<sub>3</sub>T など) が水蒸気状トリチウムに酸化<sup>125</sup>される。
- ⑤ 触媒カラムを通過した大気はバイアル 2 本が直列に接続されたユニット内 (図中 6) のトラップ溶液にバブリングされ、水素ガス状トリチウム及び有機物状トリチウム (CH<sub>3</sub>T など) が (水蒸気状トリチウムとして) 捕集される。

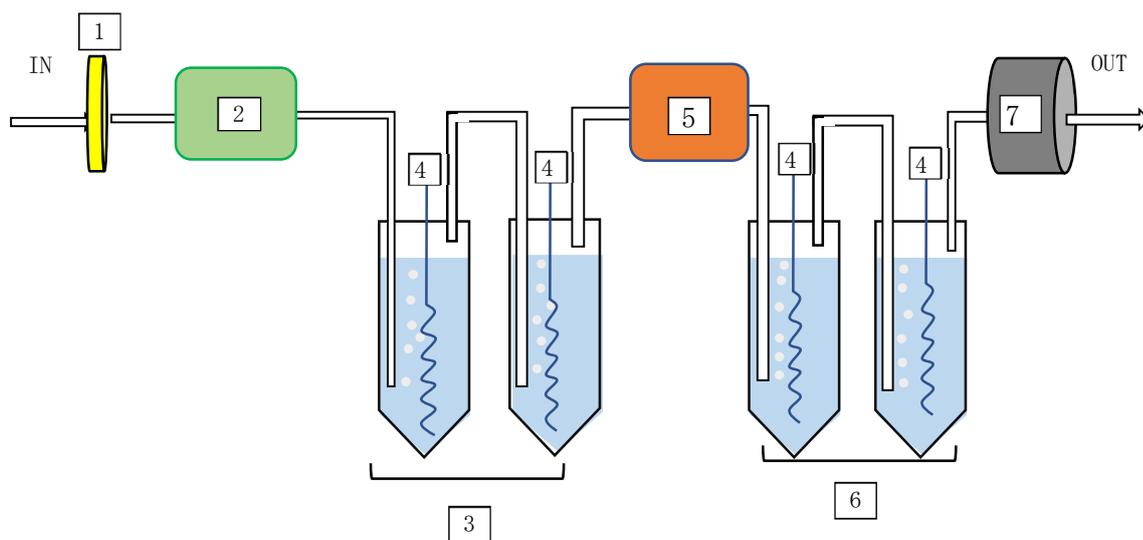
<sup>122</sup> V. Thu Bac et al. : STUDY TO BUILD UP METHOD FOR DETERMINING RADIOACTIVITY OF H-3 IN ATMOSPHERE, Annual Report for for 2014 (VINATOM-AR 14-11), 109-117(2015).

<sup>123</sup> ISO 20041-1:2022, Tritium and carbon-14 activity in gaseous effluents and gas discharges of nuclear installations — Part 1: Sampling of tritium and carbon-14. ISO 20041-1:2022 (2022)

<sup>124</sup> 捕集効率は 99 %±7 % (メーカーカタログ値) である。

<sup>125</sup> 炉効率 (HT⇒HTO) は 98 %±11 % (メーカーカタログ値) である。

なお、トラップ溶液は最低 160 mL 入れる必要がある上に、180 mL 以上でバイアルの容量を超過し、次のバイアルに流れてしまうため、捕集できる水分量は 1 バイアル当たり 20 mL までとなり、9 倍以上希釈されてしまうことから、トリチウム濃度の低い環境試料の場合は電解濃縮が必要となる。また、バイアル中の水分量をモニターする機能やアラート機能が無いため、定期的に見視で水分量を監視する必要がある。捕集水分量は質量法で測定し、積算流量、温度及び湿度と合わせて大気中トリチウム濃度計算に用いる。



1. フィルター 2. 流量計 3. バイアル (HTO 捕集用) 4. 冷却ユニット  
5. オープン (+触媒カラム) 6. バイアル (HT 捕集用) 7. ポンプ

参図 B.1 バブリング法を用いた大気中トリチウム捕集装置概略図

## B.2 冷却凝集法<sup>126</sup>

冷却凝集法は大気中の水蒸気を加圧下で冷却凝縮し、水蒸気状トリチウムを捕集する方法である。本稿では東海再処理施設で排気中トリチウム濃度測定に用いられている装置を紹介する。本法については核燃料サイクル開発機構 東海事業所の小嵐ら<sup>127</sup>が水分捕集効率の評価等の検証試験を行っている。装置概要を以下に、装置概略図を参図 B.2 に示す。

### 【概要】

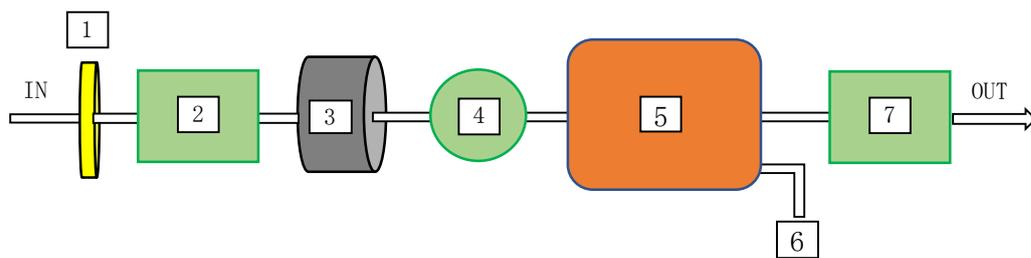
- ① ポンプ（図中 3）で吸引した大気はフィルター（図中 1）を通過し、大気浮遊じん等の粒子状物質が除去される。
- ② フィルターを通過した大気は圧力計（図中 4）と水分捕集部（図中 5）に導入され、加圧下（約 2.2 atm）で-32℃に冷却<sup>128</sup>することによって水分捕集部に水蒸気状トリチウムが凝結される。
- ③ 水蒸気状トリチウム捕集後の大気は流量計（図中 7）を通過し、流量と積算流量が表示される。
- ④ 捕集終了後、凝結した水分は加熱溶解して、水分回収口（図中 6）から回収される。

なお、空気中の水分が多い夏場において流量 0.4 L/分で一週間連続捕集した場合の捕集効率は 98 % 以上であり、60 g～80 g 程度の水分が回収され、モレキュラーシーブを用いる方法と同程度の検出可能レベルになる。捕集水分量は質量法で測定し、積算流量、温度及び湿度と合わせて大気中トリチウム濃度計算に用いる。

<sup>126</sup> ISO 20041-1:2022, Tritium and carbon-14 activity in gaseous effluents and gas discharges of nuclear installations — Part 1: Sampling of tritium and carbon-14. ISO 20041-1:2022 (2022).

<sup>127</sup> 小嵐淳ら：排気中トリチウムモニタリング手法の検証（再評価）と高度化への提言, 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 技術報告（JNC TN8410 2005-004）（2005）。

<sup>128</sup> 水分捕集部の温度が-32℃の場合、大気圧下では捕集効率が 90%を下回るが、水分捕集部の圧力を 1.5 atm 以上にする事で 90%以上の捕集効率が得られる。また、水分捕集部の温度が-25℃の場合は水分捕集部の圧力を 2.0 atm 以上にする事で 90%以上の捕集効率が得られる。



1. フィルター 2. 温湿度計 3. ポンプ 4. 圧力計 5. 水分捕集部  
6. 水分回収口 7. 流量計

参図 B. 2 冷却凝集法を用いた大気中トリチウム捕集装置概略図

## 参考 C 非交換型 OBT の分析手順

本測定法における生物試料のトリチウム分析として、真空凍結乾燥処理により組織自由水トリチウム (Tissue Free Water Tritium; TFWT) と有機結合型トリチウム (Organically Bound Tritium; OBT) に分けて分析する手順を記載している。この OBT 中のトリチウムには、酸素や窒素原子と結合し、容易に TFWT と交換する交換型 OBT (exchangeable OBT) と、炭素鎖と結合し、TFWT と容易に交換しない非交換型 OBT (non-exchangeable OBT) に分けることができる。非交換型 OBT は TFWT や交換型 OBT と比較して、生物組織から排泄されるのに時間を要し、組織内に長く貯蔵されることから、正確に線量を評価する上で重要であるとして、非交換型 OBT に関する研究が数多く発表されている。また、放射性医薬品として、医・薬・化学産業界で製造された「トリチウム化有機化合物」が環境中に直接放出された場合は、生態系の生物体内に効果的に取り込まれて、著しい OBT 濃度上昇をもたらす場合があり、そのモニタリングの目的のためには非交換型 OBT 分析が必須となるであろう。

一方、非交換型 OBT の分析はさらに煩雑な手順が要求されることや、トリチウムは生物試料中で濃縮されると考えにくく、交換型 OBT を除去しない有機結合型トリチウムの定量で十分なモニタリングの成果が得られることを鑑み、参考として非交換型 OBT の分析手順を紹介する。

### C.1 交換型 OBT の除去

無トリチウム水<sup>129</sup>を用いた水素とトリチウムの同位体交換により、交換型 OBT の除去を行う。真空凍結乾燥後の有機結合型トリチウム用試料を TFWT と同量以上の無トリチウム水で浸漬させる。交換型 OBT を同位体交換により水に移行させた後（同位体交換を促すため、一定時間放置）、無トリチウム水で浸漬させた状態で凍結させる。凍結した試料を再度、真空凍結乾燥処理を行って、水（氷）と乾物に分けることにより、水に移行した交換型 OBT を除去する。交換型 OBT を十分に除去するために、この無トリチウム水による洗浄を複数回行う。

<sup>129</sup> 電解濃縮法により、トリチウムが検出されなかった温泉水などが使用できる。

## C.2 無トリチウム水による洗浄回数

無トリチウム水による洗浄回数については、玉利ら<sup>130</sup>がフランスで採取された牧草乾燥物を用いて検討を行っている。交換型 OBT の除去には、電解濃縮によりトリチウムが含まれていないことが確認されている深井戸水を使用し、牧草乾燥物 30 g に対して無トリチウム水を 250 mL 添加し、24 時間浸漬後に 60 °C で乾燥している<sup>131</sup>。交換型 OBT の除去をより確実にするため、前述の洗浄操作を 3 回繰り返している。

除去された交換型 OBT 量を見積もるために洗浄液を回収し、各洗浄液に含まれるトリチウムを行っている。各洗浄液中の交換型 OBT 濃度の結果を参表 C.1 に示す。表中の「±」は計数に係わる標準不確かさ ( $k = 1$ ) を表している。

参表 C.1 The tritium removed from the sample by washing<sup>130</sup>

Washing times	tritium activity (Bq/kg dry matter)
1	4.1 ± 0.7
2	4.7 ± 0.7
3	< 2.0
Total	8.9 ± 0.9

参表 C.1 より、3 回目の洗浄処理で得られた洗浄液中のトリチウム濃度は検出下限値未満 (<2.0 Bq/kg) であった。3 回の無トリチウム水により洗浄した結果、交換型 OBT は除去され、洗浄後の乾物試料に含まれるトリチウムは非交換型 OBT であると報告している。また、LSC による放射線測定と質量分析法の比較を行っており、質量分析法により得られた洗浄前処理の有無によるトリチウム濃度の差が、洗浄水中のトリチウム濃度と良く一致していることも報告している。

交換型 OBT が除去されたかを確認するためには、洗浄液中のトリチウムを定量することが確実ではあるが、さらに煩雑な作業が要求され、分析に必要な日数も延びてしまう懸念がある。そのため、洗浄回数として 3 回が適切であるか、他の乾物試料を用いて検証を行った。検証には、松葉の乾物試料について、電解濃縮によりトリチウムが含まれていないと確認された温泉水を交換型 OBT の洗浄に用いて行った。評価にあたっては、洗浄未処理の乾物のト

<sup>130</sup> 玉利俊哉ら: OBT Measurement of Vegetation by Mass Spectrometry and Radiometry, *Fusion Science and Technology*, **60**(4), 1252-1255 (2016).

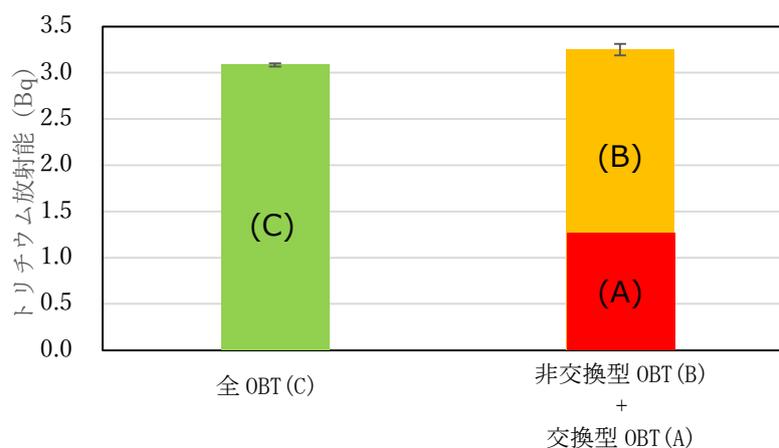
<sup>131</sup> 文献では乾燥機を使用しているが、乾燥機中のトリチウム雰囲気の影響を受ける可能性があるため、真空凍結乾燥で処理を行った方が良い。

リチウム、3回の洗浄処理で得られる各洗浄液のトリチウム及び洗浄処理後の乾物のトリチウムをそれぞれ全 OBT、交換型 OBT 及び非交換型 OBT として評価を行った。各フラクションのトリチウムの定量結果を参表 C.2 に、無トリチウム水の洗浄の有無によるトリチウムの収支の比較を参図 C.1 に示す。

参表 C.2 各フラクションのトリチウム定量結果

フラクション	トリチウム放射能 (Bq)	備考
洗浄液 (1回目)	1.10 ± 0.048	交換型トリチウム (A)
洗浄液 (2回目)	0.16 ± 0.038	
洗浄液 (3回目)	< 検出下限値	
洗浄処理後の乾物	1.99 ± 0.013	非交換型トリチウム (B)
洗浄未処理の乾物	3.08 ± 0.017	全 OBT (C)
{(A) + (B)} / (C)	1.05 ± 0.021	—

表中の「±」は計数に係わる標準不確かさ ( $k = 1$ ) を表している。



参図 C.1 無トリチウム水の洗浄の有無によるトリチウムの収支の比較

参表 C.2 より、松葉の乾物を用いた洗浄回数の検証においても、3回洗浄することにより、洗浄水のトリチウムは検出下限値未満となった。また、トリチウムの収支について、洗浄水に含まれる交換型 OBT (Bq) と洗浄処理後の乾物に含まれる非交換型 OBT のトリチウム (Bq) の和は、洗浄未処理の全 OBT (Bq) と良く一致しており、操作上におけるトリチウムの損失も確認されなかった。なお、参表 C.3 に示すとおり、同じ検証を合計 3 回実施しており、いずれの結果もトリチウムの収支は良く一致していた。

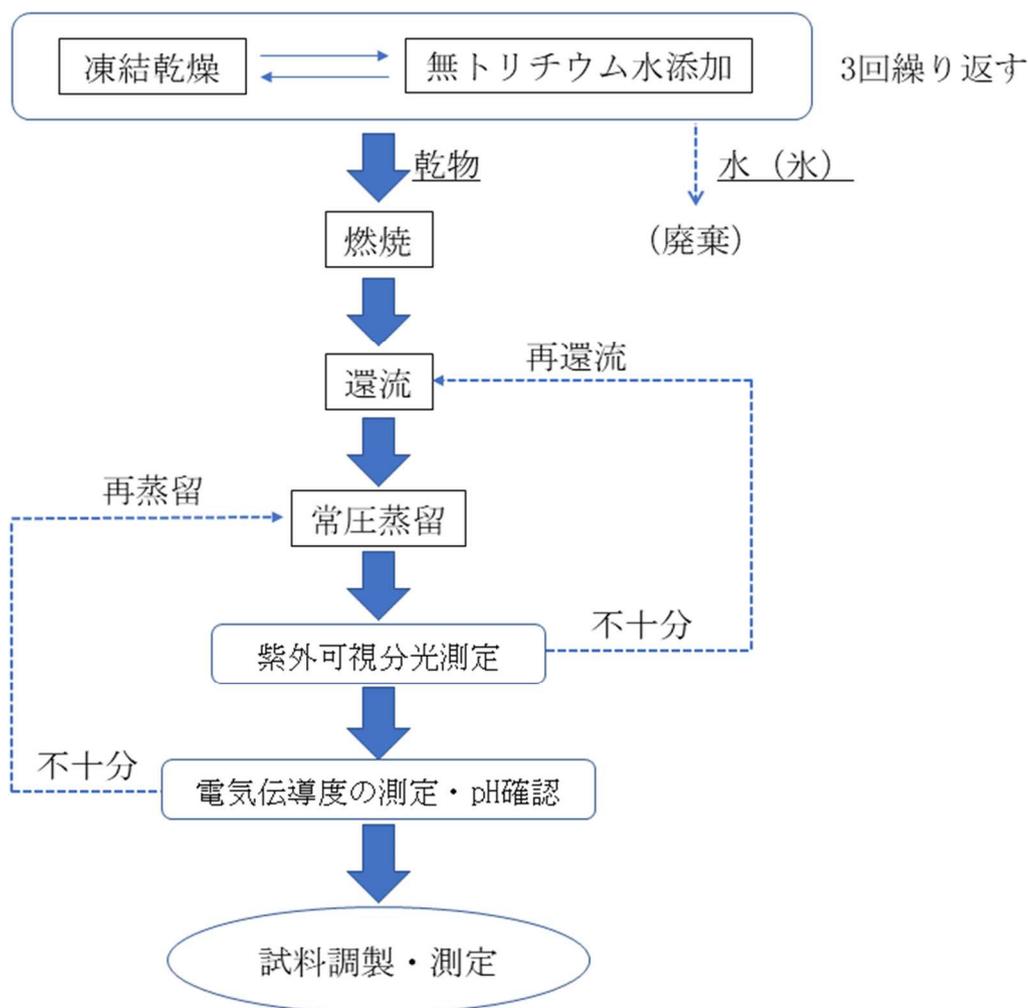
参表 C.3 無トリチウム水の洗浄の有無によるトリチウムの収支

	トリチウム収支の比 <sup>※</sup>
検証 1 回目	1.05 ± 0.021
検証 2 回目	1.05 ± 0.018
検証 3 回目	1.04 ± 0.018

※トリチウム収支の比 = (交換型 OBT + 非交換型 OBT) / 全 OBT

### C.3 非交換型 OBT の分析フロー

C.2 に示した洗浄回数に関する既存報告及び検証結果を踏まえると、交換型 OBT は、無トリチウム水による洗浄処理を 3 回行うことにより、十分に除去できると考えられる。これを踏まえて、非交換型 OBT の分析フローを参図 C.2 に示す。



参図 C.2 非交換型 OBT の分析フロー

#### C.4 クロスチェック

C.3 の分析フローに従って酒米中の非交換型 OBT を各分析機関で分析した。

##### (1) 試料の調製

酒米を真空凍結乾燥し、乾燥物（乾燥残分 85.9 %）を十分混合した後、アルミ蒸着袋に密封し、分析試料とした。また、蛍光 X 線を用いた元素分析による均質性試験（n=6、5 回測定の平均値）を実施した。均質性試験の結果を参表 C.4 に示す。各元素の変動係数は最大でも 2 %程度であった。

参表 C.4 分析試料の均質性試験結果

単位：質量百分率

	Mg	P	S	K	Ca
酒米 1	0.118	0.217	0.104	0.100	0.0066
酒米 2	0.122	0.218	0.105	0.0098	0.0064
酒米 3	0.122	0.225	0.108	0.100	0.0066
酒米 4	0.118	0.218	0.108	0.101	0.0067
酒米 5	0.121	0.221	0.104	0.100	0.0065
酒米 6	0.121	0.221	0.107	0.099	0.0064
平均	0.120	0.220	0.106	0.0994	0.0065
標準偏差	0.0018	0.0030	0.0018	0.00098	0.00013
変動係数[%]	1.5	1.3	1.7	0.98	1.9

## (2) クロスチェック実施機関

クロスチェックを実施した機関を以下に示す。

株式会社 化研

一般財団法人 九州環境管理協会

公益財団法人 日本分析センター

国立大学法人 弘前大学

## (3) 分析方法

### 【トリチウムの交換操作】

- ① 凍結乾燥用の容器（以下「試料容器」という。）の空質量を記録した後、試料を試料容器に分取し、試料容器の質量を記録した。
- ② 試料供試量 100 g あたり 125 mL 以上の無トリチウム水（BG 水）を加え、ガラス棒で試料全体が BG 水に馴染むように攪拌した。
- ③ BG 水でガラス棒や試料容器壁面に付いた試料を流した後、試料容器の質量を記録した。
- ④ 蓋をして 6 時間以上、室温で静置した後、冷凍庫で一晩以上冷凍した。
- ⑤ 試料質量がほぼ恒量\*となるまで凍結乾燥を行い、試料容器の質量を記録する。  
\*前日に（もしくは前回）計測した質量との差が 1 g 以下
- ⑥ ②～⑤の操作を更に 2 回繰り返した（合計 3 回実施）
- ⑦ 試料全体を適度に粉碎・混合し、有機結合型トリチウム用の分析試料（以下、「分析試料」という。）とした。

### 【前処理～測定】

- ① 必要量の分析試料を量り取り、燃焼供試量を記録した後、乾式分解を行い、燃料生成水を回収し、回収水分量を記録した。
- ② 燃焼生成水の湿式分解（還流）を 4 時間以上行った。
- ③ 還流した試料を蒸留した後、電気伝導率及び有機物残存の有無を確認（吸光度測定）し、必要に応じて再還流及び再蒸留を行った。
- ④ 蒸留した試料を任意の比率でシンチレータと混合し、測定試料とした。
- ⑤ 0.2 Bq/L（もしくは 0.08 Bq/kg 生試料（乾燥残分 85.9 %））程度<sup>程度</sup>の試料が検出可能な条件で測定し、放射能濃度（Bq/L 及び Bq/kg 生）と不確かさを算出した。

(4) 結果

クロスチェックの結果を参表 C.5 に示す。測定結果については、日本分析センターの測定結果を基準値として、 $E_n$  数評価<sup>132</sup>を実施した。各機関の $E_n$  数は全て基準内 ( $|E_n| \leq 1$ ) であり、本分析方法の妥当性が確認された。

参表 C.5 クロスチェック実施結果

単位：Bq/kg 生

分析機関 \ 試料名	酒米 非交換型 OBT	$E_n$ 数	備考
日本分析センター	0.15 ± 0.036	—	供試量 50 mL、2000 分測定、検出下限値 0.11 Bq/kg 生、水素含有率を用いて単位換算
A	0.11 ± 0.024	-0.39	供試量 65 mL、7000 分測定、検出下限値 0.09 Bq/kg 生、水素含有率を用いて単位換算
B	0.12 ± 0.011	-0.37	供試量 50 mL、2000 分測定、検出下限値 0.11 Bq/kg 生、水素含有率を用いて単位換算
C	0.23 ± 0.034	0.87	供試量 50 mL、2000 分測定、検出下限値 0.11 Bq/kg 生、水素含有率を用いて単位換算
平均	0.15		
標準偏差	0.054		
変動係数 (%)	36		
範囲	0.11 ~ 0.23		

表中の「±」は合成標準不確かさ ( $k = 1$ ) を表している。

<sup>132</sup> 試験所の技能の評価方法の一つである。以下の式で表され、 $E_n$  数の絶対値が 1 以下であれば満足なパフォーマンスであるといえる。

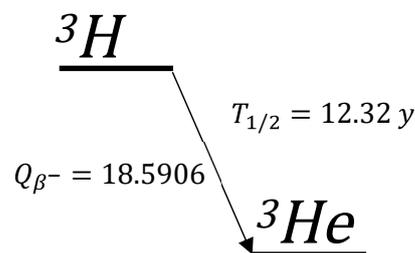
$$E_n = \frac{\text{分析値}_{lab} - \text{分析値}_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

$U_{lab}$ ：参加試験所の拡張不確かさ (包括係数  $k=2$ )

$U_{ref}$ ：参照試験所、または付与値の拡張不確かさ (包括係数  $k=2$ )

## 参考 D $^3\text{He}$ 質量分析によるトリチウムの定量

トリチウムの定量において、液体シンチレーションカウンタ (LSC) による  $\beta$  線測定が一般的ではあるが、壊変生成物である  $^3\text{He}$  の質量分析を行い、トリチウムを定量することも可能である。本マニュアルは、LSC によるトリチウムの  $\beta$  線測定を基本とするが、その他のトリチウム定量方法として質量分析法を本稿で紹介する。なお、本稿で紹介する  $^3\text{He}$  質量分析法は、公益財団法人 環境科学技術研究所で調査した結果をまとめたものである。質量分析によりトリチウムを定量する際には、まず試料を密閉容器に貯蔵し、トリチウムから生成する  $^3\text{He}$  (参図 D. 1) を蓄積させる。貯蔵期間が長いほど  $^3\text{He}$  の生成量が増えるため、極低濃度のトリチウムを測定に有利である。密閉容器はヘリウムが透過しにくい素材であるアルミノシリケートガラス (Schott 8252 : 参図 D. 2 参照) を用い、容器内の空気由来の He は、(アセトンを容器内に添加し、アセトン蒸気とともに) 十分に排気 ( $10^{-4}\text{Pa}$  以下) して除去する。 $^3\text{He}$  を生成させるために、排気後の密閉容器は  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  で 2 か月程度放置する。参図 D. 1 トリチウムの壊変様式



生成した  $^3\text{He}$  はガス精製ラインに導入し、希ガス質量分析計 (参図 D. 3 参照) で測定を行う<sup>133, 134, 135</sup>。希ガス質量分析で得られる  $^3\text{He}$  原子数 ( $N_{\text{He}}$ ) から、試料に含まれるトリチウム原子数 ( $N_0$ ) は (D. 1) 式により、トリチウム放射能 ( $A_0$ ) (Bq) は (D. 2) 式より求めることができる<sup>136</sup>。

$$N_0 = \frac{N_{\text{He}}}{(1 - e^{-\lambda t})} \quad \dots \quad \text{(D. 1)}$$

$$A_0 = \lambda \cdot N_0 \quad \dots \quad \text{(D. 2)}$$

ここで、 $\lambda$  はトリチウムの壊変定数、 $t$  は貯蔵期間である。

<sup>133</sup> 柿内秀樹ら：原子力関連施設周辺での環境トリチウムモニタリングの実際, *J. Plasma Fusion Res.* 89(10), 645-651 (2013).

<sup>134</sup> H. Kakiuchi et al. : LOW-LEVEL MEASUREMENT WITH A NOBLE GAS MASS SPECTROMETER FOR ORGANICALLY BOUND TRITIUM IN ENVIRONMENTAL SAMPLES, *Fusion Science and Technology*, 60(4), 1256-1259 (2011)

<sup>135</sup> 玉利俊哉ら：【研究報告】質量分析法と燃焼— LSC 法による植物中の組織結合型トリチウム測定」九州環境管理協会 会報 「環境管理」 第 40 号, 49-53(2011).

<sup>136</sup> P. Jean-Baptiste et al. :  $^3\text{He}$  mass spectrometry for very low-level measurement of organic tritium in environmental samples, *Journal of Environmental Radioactivity*, 101, 185-190 (2010).

なお、希ガス質量分析計における  $^3\text{He}$  測定において、空気由来のヘリウム の寄与を完全に除くことはできないので、空気を測定して得られる  $^3\text{He}$  と  $^4\text{He}$  の比 ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) から補正を行う必要がある。

希ガス質量分析による  $^3\text{He}$  の測定では、水試料を精製する操作や有機物分解等の操作を行う必要がないため、試料を変質させることなく非破壊で分析ができる。一方で、特殊な貯蔵容器や精密で高価な質量分析計が必要であることから、トリチウムを定量するための分析法として普及していないのが現状である。



参図 D. 2 生物試料を封入した密閉容器



参図 D. 3 希ガス質量分析計

(手前がガス精製ライン、奥が質量分析計)



# 付 録



## 付録A トリチウムの核データ

放射能計算に使用する核データは信頼ある核データ集から核データを抽出し、分析結果とともに使用した核データを付記することが望ましい。核データ集の例としては、放射能測定法シリーズ7「ゲルマニウム半導体検出器による $\gamma$ 線スペクトロメトリー」の第6章「核データ」を参照のこと。

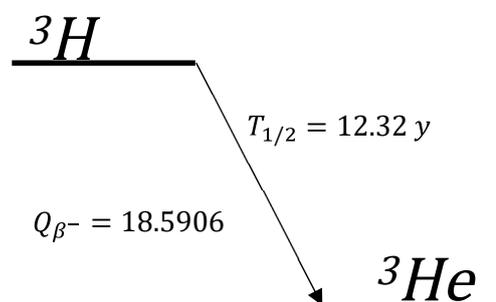
本測定法では、米国 NNDC (National Nuclear Data Center) が管理している ENSDF (Evaluated Nuclear Structure Data File) より取得したトリチウムの核データを付表 1.1 に示す。併せて、トリチウムの壊変図を付図 1.1 に示す。

付表 1.1 トリチウムの核データ

半減期 (年)	$\beta$ 線最大エネルギー (keV)	壊変様式 (放出割合(%))
$12.32 \pm 0.02$	$18.5906 \pm 0.0032$	$\beta^-$ (100)

※1 核データの出典は、ENSDF (2022年9月時点) である。

※2 半減期及び $\beta$ 線最大エネルギーは不確かさとともに記載した。



付図 1.1 トリチウムの壊変様式

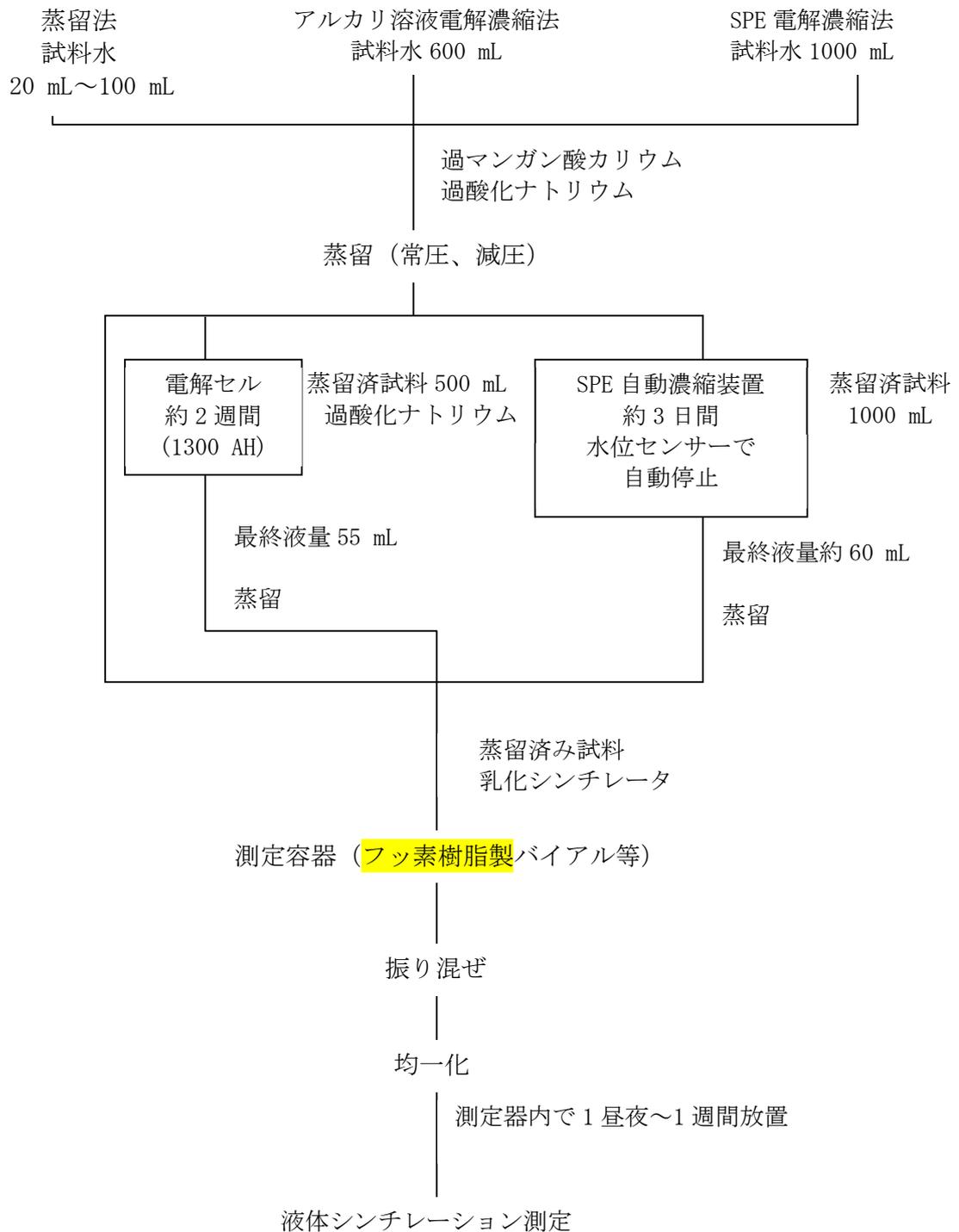
## 付録B 用語の解説

用語	説明
クエンチング	消光作用。様々な要因によってシンチレータの発光量が減少すること。化学クエンチング、色クエンチング、酸素クエンチング、濃度クエンチングがある。
計数率	単位時間当たりの計数値。通常は cpm(1分あたりの計数値)または cps(1秒あたりの計数値)で示す。
ゲイン	増幅器によって入力信号を増幅するときの値。
決定しきい値	ISO11929による検出下限値算出の際、第1種の過誤(バックグラウンド測定において物理的影響が存在すると誤って判断する)となる確率を $\alpha$ と決めた時のバックグラウンド分布における境界値。
検出下限値	検出できる最小量。検出下限値の算出方法はKaiser法、ISO11929(Currie法)、Copper法がある。
最良推定値	統計上最も確率が高い値を数式的に算出した推定値。
シリカゲル	二酸化ケイ素でできたゲル。ここでは、大気中のHTOを捕集するための吸湿剤である。
トリチウム	質量数が3である水素の同位体であり、三重水素とも呼ばれる半減期12.32年 $\beta$ 線の最大エネルギー18.6 keVの純 $\beta$ 線放出核種
乳化シンチレータ	$\beta$ 線等の放射線エネルギーを吸収して、蛍光を発するシンチレータに乳化剤を添加したものが乳化シンチレータであり、ここではトリチウム水の測定に用いる。
半減期	<p>ある基準とする時刻における放射能に対して、放射能が1/2になる時間</p> <p>半減期は核種に固有の値であり、短いもので1秒よりはるかに短く、長いもので数十億年以上である。半減期を<math>T</math>、経過時間を<math>t</math>、基準時(<math>t=0</math>)の放射能を<math>A_0</math>とすると、時間<math>t</math>における放射能<math>A</math>は次のように表される。</p> $A = A_0 e^{-\lambda t} \quad \text{または、} \quad A = A_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{t/T}$ <p>なお、<math>\ln(2) \cong 0.693</math>であり、半減期と壊変定数<math>\lambda</math>の関係は、<math>T = \ln(2)/\lambda</math>である。</p>
不確かさ	得られた測定結果が統計学上取りうると考えられる変動幅。計数に係わる不確かさ(慣例的には計数誤差)、測定に用いた効率の不確かさや分析に用いた供試量を秤量する不確かさなど、測定値を導入に係わる不確かさを合成する。しかし、不確かさが非常に小さい、見積もりが困難であるなどの理由により、必ずしも全ての不確かさを合成する必要はない。

モレキュラーシーブ	合成結晶アルミノシリケートの含水金属塩である。ここでは、大気中のHTOを捕集するための吸湿剤である。
$E_n$ 数	<p>試験所の技能の評価方法の一つ。以下の式で表される。絶対値が1以下であれば満足なパフォーマンスであるといえる。</p> $E_n = \frac{\text{分析値}_{lab} - \text{分析値}_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$ <p><math>U_{lab}</math> : 参加試験所の拡張不確かさ(包括係数 k=2)  <math>U_{ref}</math> : 参照試験所、または付与値の拡張不確かさ(包括係数 k=2)</p>
OBT	生物試料に含まれる、有機結合型トリチウム (Organically Bound Tritium; OBT) のこと。試料を乾燥させ、組織自由水を取り除いた上で燃焼して回収される水に含まれる。酸素原子や窒素原子などと結合し容易に水素と交換する交換型と、炭素鎖に結合し交換されにくい非交換型に分類される。
TFWT	生物試料に含まれる、組織自由水トリチウム (Tissue Free Water Tritium; TFWT) のこと。真空凍結乾燥法により回収される水に含まれる。

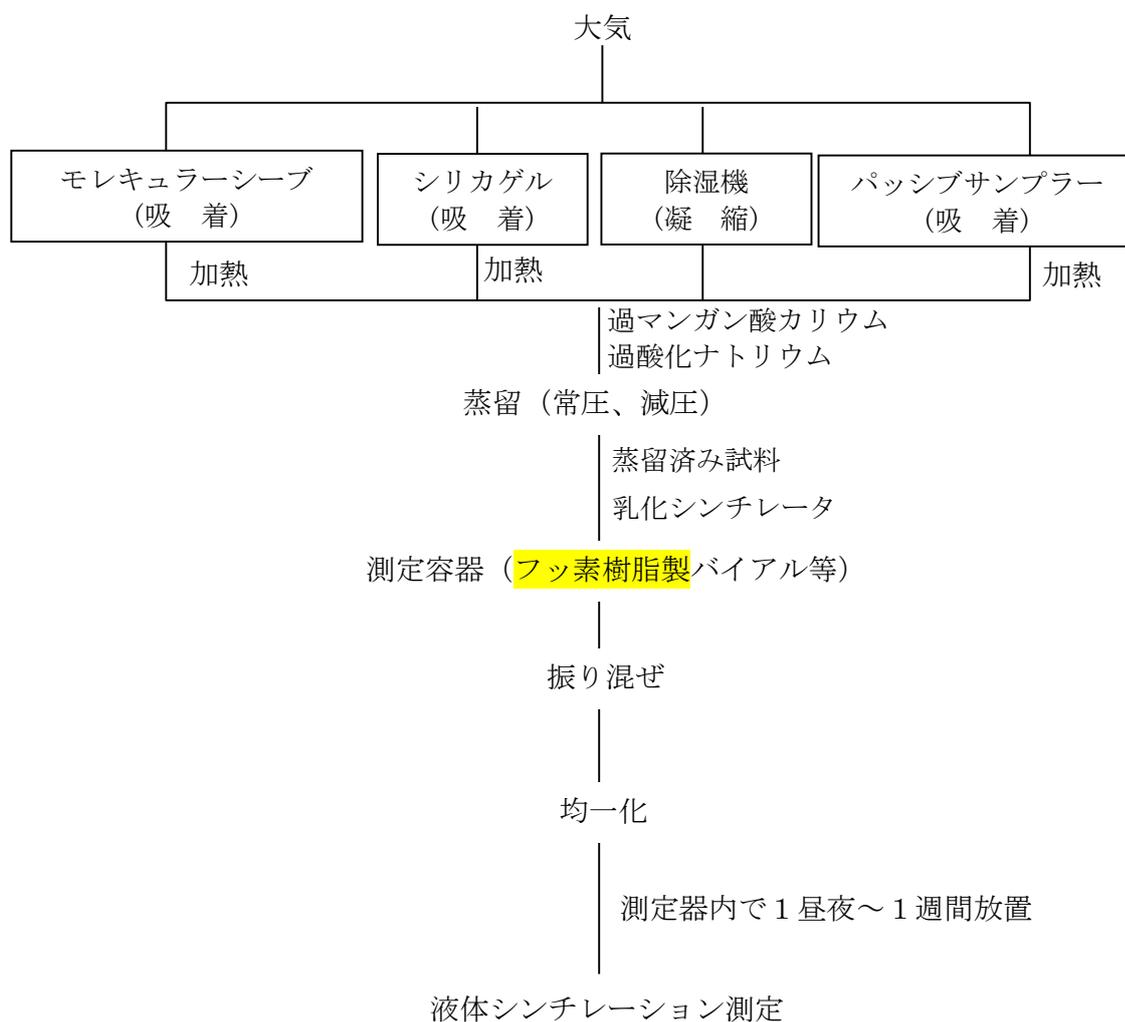
## 付録C 分析フロー

### (1) 水試料

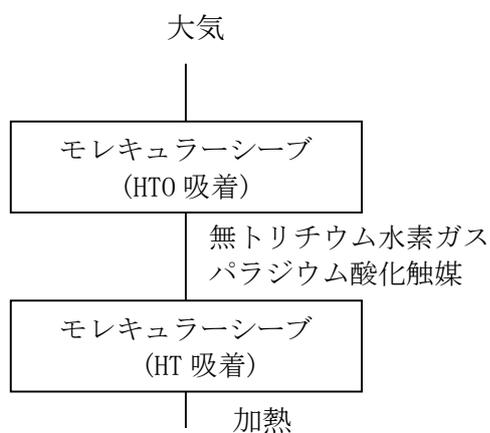


(2) 大気試料

① 水蒸気状トリチウム

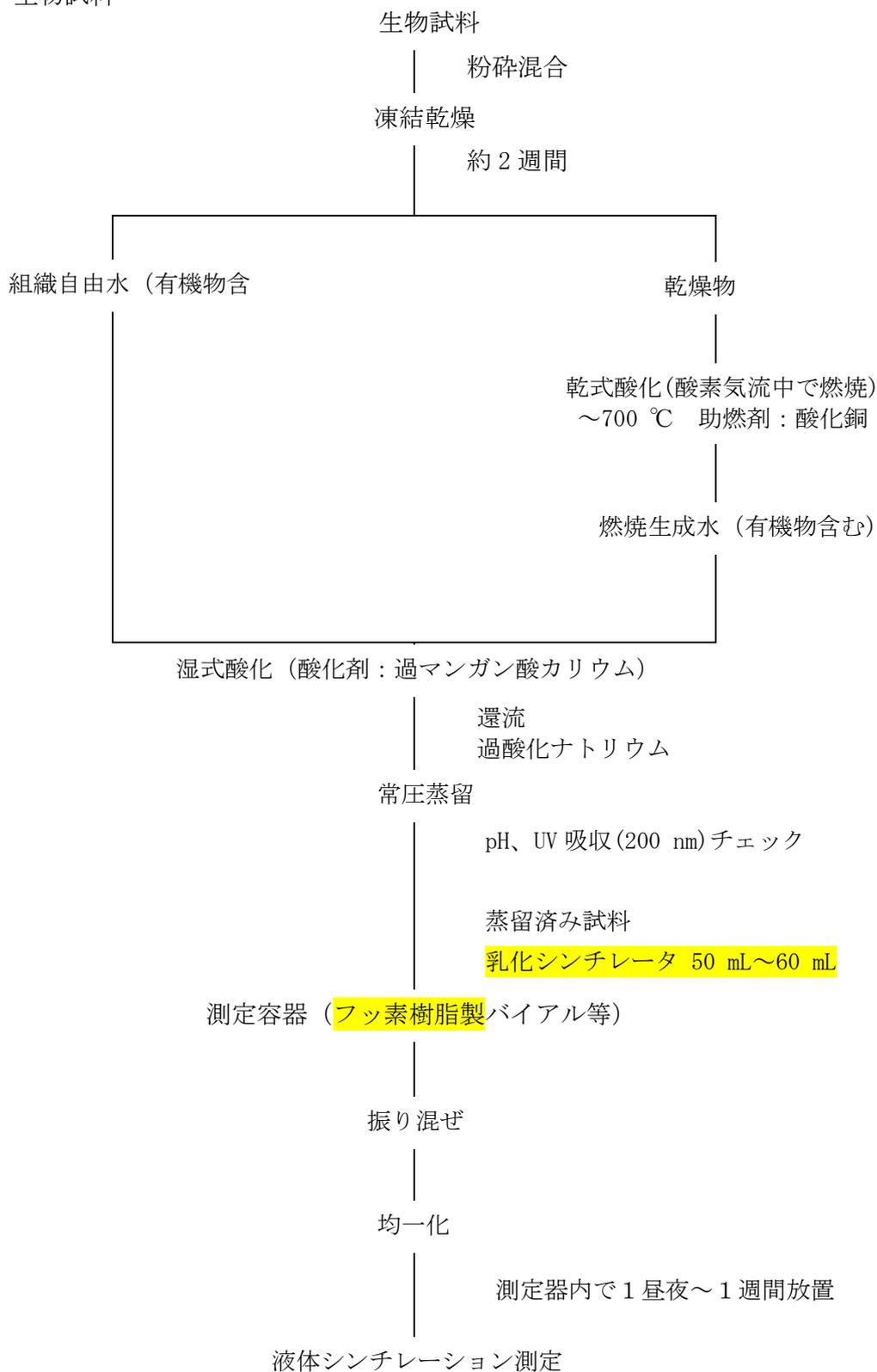


② 水素ガス状トリチウム



\* 以下、① 水蒸気状トリチウムの加熱操作以降と同じ。

(3) 生物試料



## 【参考文献】

- 1) 宇田達彦, 田中将裕: 小特集 施設起源トリチウムの移行モデルと環境トリチウム分布.  
2. 環境トリチウムの現状と分布. 2.1 大気中トリチウム濃度の変遷と化学形態別測定,  
*J. Plasma Fusion Res.*, **85(7)**, 423-425 (2009).
- 2) IRSN: Radionuclide sheet: Tritium and the environment(2010).
- 3) UNSCEAR: *Sources and Effects of Ionizing Radiation*, UNSCEAR 2000 Report to the  
General Assembly, with Scientific Annexes, Volume I: Sources, Annex A: Dose  
assessment methodologies(2000).
- 4) 柿内秀樹: 小特集 トリチウム分離・濃縮技術. 4. 環境分析のためのトリチウム電解濃  
縮, *J. Plasma Fusion Res.*, **92(1)**, 26-30(2016).
- 5) UNSCEAR: *Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation*, UNSCEAR 2016 Report  
to the General Assembly, with Scientific Annexes, Annex C : Biological effects  
of selected internal emitters-Tritium (2016).
- 6) 経済産業省: ALPS 処理水の処分  
[https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/hairo\\_osensui/alps.html](https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/hairo_osensui/alps.html)
- 7) 廃炉・汚染水・処理水対策関係閣僚等会議: 東京電力ホールディングス(株)福島第一原  
子力発電所における多核種除去設備等処理水の処分に関する基本方針(2021).  
[https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/hairo\\_osensui/alps\\_policy.pdf](https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/hairo_osensui/alps_policy.pdf)
- 8) 原子力規制委員会: 原子力災害対策指針 (令和4年7月6日一部改正)
- 9) 原子力規制庁監視情報課: 平常時モニタリングについて (原子力災害対策指針補足参考  
資料) (令和3年12月21日改訂)
- 10) JIS Q 17043:2011 「適合性評価-技能試験に対する一般要求事項」
- 11) 徳山秀樹, 吉田暁美: 夜光時計から漏洩した水蒸気状トリチウムの水への移行,  
*RADIOISOTOPES*, **47**, 560-562(1998).
- 12) 村田敏, 榎本敏夫, 宮内樹代史: シリカゲル薄層の吸湿特性と固定層のシミュレーショ  
ン, *農業機械学会誌*, **55(3)**, 41-49(1993).
- 13) N. Akata, H. Kakiuchi, K. Kanno, N. Shima and S. Hisamatsu: Determination of  
the Atmospheric HTO Concentration around the Nuclear Fuel Reprocessing Plant in  
Rokkasho by Using a Passive Type Sampler, *Fusion Science and Technology*,  
**60(4)**, 1292-1295(2011).
- 14) 玉利俊哉, 島長義, 百島則幸: 線量評価のための魚介類中トリチウム迅速分析法, *保健  
物理*, **55(3)**, 136-143 (2020)
- 15) 日本食品標準成分表 2020年版(八訂): 文部科学省 科学技術・学術政策局政策課資源  
室 ([https://www.mext.go.jp/a\\_menu/syokuhinseibun/mext\\_01110.html](https://www.mext.go.jp/a_menu/syokuhinseibun/mext_01110.html))
- 16) 平宏和: 食品図鑑, 女子栄養大学出版部(2006).
- 17) JIS Z 8404-1:2018. 「測定の不確かさ-第1部」
- 18) J.A. COOPER: Factors determining the ultimate detection sensitivity of Ge (Li)  
gamma-ray spectrometers. *Nuclear Instruments and Methods*, **82**, 273-277 (1970).
- 19) H. Kaiser: Zum Problem der Nachweisgrenze. *Analytische Chemie*, **209**, 1-18 (1965).

- 20) L.A. Currie: Limits for qualitative detection and quantitative determination Application to Radiochemistry. 40, Analytical Chemistry, 586-593 (1968).
- 21) ISO 11929-1:2019, Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the coverage interval) for measurements of ionizing radiation - Fundamentals and application - Part 1: Elementary applications. ISO 11929-1:2019 (2019).
- 22) B. Kumar et al.: A compact tritium enrichment unit for large sample volumes with automated re-filling and higher enrichment factor, *Appl. Radiat. Isot.*, **118**, 80-86 (2016).
- 23) JIS Z 8806 2001:湿度-測定方法
- 24) H. Kuwata, T. Misono, K. Fujiwara, M. Takeishi, S. Manabe and A. Kitamura: Rapid Tritium Analysis for Marine Products in the Coastal Area of Fukushima, *Radiat Environ Med*, **9(1)**, 28-34 (2020).
- 25) ISO 11929-4:2022, Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the coverage interval) for measurements of ionizing radiation - Fundamentals and application - Part 4: Guidelines to applications. ISO 11929-4:2022 (2022).
- 26) V. Thu Bac et al. : STUDY TO BUILD UP METHOD FOR DETERMINING RADIOACTIVITY OF H-3 IN ATMOSPHERE, Annual Report for for 2014 (VINATOM-AR 14-11), 109-117 (2015).
- 27) ISO 20041-1:2022, Tritium and carbon-14 activity in gaseous effluents and gas discharges of nuclear installations - Part 1: Sampling of tritium and carbon-14. ISO 20041-1:2022 (2022).
- 28) T. Tamari et al.: OBT Measurement of Vegetation by Mass Spectrometry and Radiometry: *Fusion Science and Technology*, **60(4)**, 1252-1255 (2011).
- 29) 柿内秀樹, 赤田尚史: 原子力関連施設周辺での環境トリチウムモニタリングの実際, *J. Plasma Fusion Res.* **89(10)**, 645-651 (2013).
- 30) H. Kakiuchi et al.: LOW-LEVEL MEASUREMENT WITH A NOBLE GAS MASS SPECTROMETER FOR ORGANICALLY BOUND TRITIUM IN ENVIRONMENTAL SAMPLES, *Fusion Science and Technology*, **60(4)**, 1256-1259 (2011).
- 31) 玉利俊哉, 柿内秀樹, 百島則幸, N. Baglan, 杉原真司, 宇田達彦: 【研究報告】質量分析法と燃焼- LSC 法による植物中の組織結合型トリチウム測定」九州環境管理協会 会報「環境管理」 第40号, 49-53 (2011).
- 32) P. Jean-Baptiste et al.: <sup>3</sup>He mass spectrometry for very low-level measurement of organic tritium in environmental samples, *Journal of Environmental Radioactivity*, **101**, 185-190 (2010).