

資料 4-2

放射能測定法シリーズ (No. 25)

AN-C

放射性炭素分析法 改訂案

目 次

序 論.....	1
第 1 章 大気.....	3
1.1 試料採取	3
1.1.1 試料採取量.....	3
1.1.2 試料採取時の注意点.....	3
1.2 試料採取方法	3
1.3 試料調製	5
1.3.1 試薬、器具及び装置	5
1.3.2 操作.....	5
第 2 章 水.....	8
2.1 試料採取	8
2.1.1 試料採取量.....	8
2.1.2 試料採取時の注意点.....	8
2.2 試料調製	8
2.2.1 試薬、器具及び装置	9
2.2.2 操作.....	10
第 3 章 土壌.....	12
3.1 試料採取	12
3.1.1 試料採取量.....	12
3.1.2 試料採取後の注意点.....	12
3.2 試料調製	12
3.2.1 試薬、器具及び装置	12
3.2.2 操作.....	14
第 4 章 生物.....	17
4.1 試料採取	17
4.1.1 試料採取量.....	17
4.2 試料調製	17
4.2.1 試薬、器具及び装置	17
4.2.2 操作.....	18

第 5 章 測定.....	22
5.1 ブランク測定用試料の調製.....	22
5.1.1 試薬、器具及び装置.....	22
5.1.2 操作.....	23
5.2 効率決定用標準試料の調製.....	26
5.2.1 湿式分解法.....	26
5.2.2 市販ベンゼン合成装置を用いる場合の湿式分解法.....	29
5.2.3 乾式分解法.....	30
5.3 ベンゼン合成法による液体シンチレーション測定法.....	34
5.3.1 自作したベンゼン合成装置を使用した場合の操作.....	36
5.3.2 市販ベンゼン合成装置を使用した場合の操作.....	51
5.3.3 測定.....	57
5.3.4 ^{14}C 濃度の計算.....	60
5.4 二酸化炭素吸収法による液体シンチレーション測定法.....	62
5.4.1 測定試料の調製.....	62
5.4.2 測定.....	65
5.4.3 ^{14}C 濃度の計算.....	65
5.5 不確かさ.....	67
5.6 検出下限値.....	67
第 6 章 品質保証.....	69
6.1 内部精度管理.....	69
6.2 外部精度管理.....	71
解 説.....	73
解説 A NIST シュウ酸の ^{14}C 濃度.....	75
解説 B 不確かさの評価例.....	77
B.1 不確かさの評価手順.....	78
B.2 不確かさの計算手順の例.....	82
B.2.1 供試料量の不確かさ.....	82
B.2.2 計数効率の不確かさ.....	85
B.2.3 計数率の不確かさ.....	87
B.2.4 不確かさの合成.....	89

解説 C 放射能濃度及び検出下限値の計算例.....	90
C.1 試料の比放射能 (Bq/gC) 及び計数率に伴う計数の統計による不確かさ.....	90
C.2 IS011929 による検出下限値.....	91
C.2.1 概念.....	91
C.2.2 決定しきい値.....	91
C.2.3 検出下限値.....	92
C.2.4 IS011929 による検出下限値算出例.....	95
C.2.4.1 計数値から放射能を求める一般式.....	95
C.2.4.2 決定しきい値.....	96
C.3 Kaiser 法における検出下限値.....	98
C.4 実際の計算例.....	100
C.4.1 比放射能及び検出下限値の算出例.....	100
C.4.1.1 比放射能の算出.....	100
C.4.1.2 Kaiser 法による検出下限値の算出.....	102
C.4.1.3 IS011929 に基づく検出下限値の算出.....	102
C.4.2 不確かさをを用いない場合の比放射能の計算.....	104
参 考.....	105
参考 A 加速器質量分析.....	107
A.1 測定試料の調製.....	108
A.1.1 標準試料.....	108
A.1.2 測定試料の調製と操作*.....	108
A.1.2.1 二酸化炭素の生成.....	108
A.1.2.2 二酸化炭素の精製.....	109
A.2 測定及び計算.....	109
A.2.1 測定装置.....	109
A.2.2 比放射能 (Bq/gC) への換算.....	109
付 録.....	115
付録 A 核データ.....	117
付録 B 用語解説.....	118
付録 C 分析法間のクロスチェック結果について.....	120
付録 D 単位と同位体分別効果.....	122

D.1 基準物質に対する千分偏差 ($\Delta^{14}\text{C}$)	122
D.2 基準物質に対する相対濃度(percent modern carbon, pMC)	124
参考文献.....	126

序 論

本測定法は、放射性炭素 (^{14}C 、半減期 5700 年、 β 線最大エネルギー 156.475 keV) の分析測定法について定めたものである。

^{14}C の主な発生源は、1. 宇宙線と窒素原子の相互作用、2. 大気圏内核実験、3. 原子炉内での窒素等との放射化反応などである。3. については、使用済燃料の再処理等により排出^{*1}される。宇宙線により、年間約 1.4 PBq (P(ペタ)= 10^{15}) が生成され、総量は約 8500 PBq である。ほとんどが海洋中に存在し、大気中には約 140 PBq が存在する。大気圏内核実験は 1950 年代～60 年代に頻繁に行われ、約 350 PBq が大気中に放出された^{*2, *3}。多量の ^{14}C が大気中に供給されると、大気中の二酸化炭素に含まれる ^{14}C の比放射能は急増し、1960 年代半ばには、大気圏内核実験前と比べて 1.5～2 倍に達した。その後、大気圏内核実験の停止や化石燃料の燃焼に伴うデッドカーボン (^{14}C を含まない炭素) の供給 (Suess 効果) により、現在では大気中の ^{14}C 比放射能は減少している。一方、世界中の再処理施設からの排出量は約 2 PBq であり、大気圏内核実験による放出量と比較して、影響は非常に小さい^{*3}。

^{14}C は、平常時モニタリング時の、再処理施設の周辺住民等の被ばく線量の推定及び評価のための測定対象となっている^{*4}。本測定法は、原子力発電所、再処理施設等の原子力施設周辺における環境放射線モニタリングを地方自治体、事業者、研究機関等が行うために制定し、1993 年に初版が制定され、約 30 年が経過した。

更に、 ^{14}C は多くの研究分野で利用されており、環境研究分野では、自然・人為起源の様々な物質の発生源探索や動態解明の自然起源トレーサーとして利用されている。考古学分野では、二酸化炭素が光合成や食物連鎖の過程で動植物の中に取り込まれ、動植物の死後に減少することを利用して、年代測定に活用されている^{*5}。

今回の改訂では、主たる分析方法としてベンゼン合成法による液体シンチレーション測定法と二酸化炭素吸収法による液体シンチレーション測定法を引き続き採用することとした。また、少量の供試量で高精度な測定を実現できる加速器質量分析法を参考として新たに記載することとした。

本測定法で取り扱う測定対象は、大気、水、土壌及び生物とした。 ^{14}C による人の被ばく線量は、その比放射能×摂取物中の炭素量×摂取量×線量換算係数で計算されることから、測定結果は比

^{*1} 岩倉哲男：原子力施設からの ^{14}C ，日本原子力学会誌，Vol. 35，No. 10，874 (1993)

^{*2} United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation：UNSCEAR 2008 Report (2010)

^{*3} Journal of Environmental Radioactivity 166 (2017) 56-66

^{*4} 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)

^{*5} 近藤美由紀：環境研究における自然トレーサーとしての放射性炭素 (^{14}C) の利用，国環研ニュース，33 巻，6 号 (2015)

放射能 Bq/g 炭素 (Bq/gC) で表示しているが、他にも、‰(パーミル)や pMC(パーセントモダンカーボン)を紹介している^{*6}。

また、近年は、放射能分析における分析能力の信頼性の確保及び客観性、透明性が求められていることから、分析手法の不確かさの見積もり、試験所間比較・技能試験への参加、検出下限値の計算についても新たに記載することとした。

本測定法は、環境放射線モニタリングで用いられる一般的な手法を示しているが、日々進化する分析技術も含めた新技术を否定するものではなく、分析の目的や精度に応じて分析法を選択すればよい。分析法選択の一助となるように、序表 1 に各分析法の検出可能レベルを示す。検出可能レベルは、測定装置や測定容器によって変動するため、あくまでも目安として参考にしてほしい。

各測定法を選択するにあたっての目安を以下に示す。

ベンゼン合成法：

真空ラインを用いて前処理し、液体シンチレーションカウンタで測定する。環境放射線モニタリングを目的とした手法として、精度よく分析できる方法。

二酸化炭素吸収法：

市販の器具を用いて前処理し、液体シンチレーションカウンタで測定する。環境放射線モニタリングを目的とした手法（スクリーニングを含む）として、簡便に分析できる方法。

序表 1 各分析法における検出可能レベルの比較

分析法	検出可能レベル
ベンゼン合成法 ^{*1}	0.002 Bq/gC
二酸化炭素吸収法 ^{*2}	0.02 Bq/gC

※1 炭素量 1.7 g、計数効率 75 %、BG 計数率 0.3 cpm、測定時間 500 分。

※2 炭素量 1.0 g、計数効率 55 %、BG 計数率 11 cpm、測定時間 500 分。

^{*6} 熊本雄一郎、荒巻能史：海洋観測ガイドライン，Vol. 3，Chap. 9（2015）

第 1 章 大気

環境大気中の二酸化炭素を採取対象とする。

二酸化炭素の捕集法^{*7}は、吸収剤にアルカリ溶液（水酸化ナトリウム溶液等）や吸収剤（モレキュラシーブ（4A）等）を用いる。エアープンプにより、吸収剤に大気を導入し、二酸化炭素を捕集する。大気導入量（ m^3 ）を記録することにより、比放射能（ Bq/gC ）及び単位体積あたりの ^{14}C 放射能濃度（ Bq/m^3 ）を算出することができる。しかし、採取にはエアープンプのための電源が必要であり、更に、採取期間中は定期的に状態を確認する必要がある。採取に必要な機器、電源、手間などが多いものの、定量的な分析が可能である。

1.1 試料採取

1.1.1 試料採取量

大気中の二酸化炭素濃度は $0.6\sim 0.8 \text{ g/m}^3$ の範囲にあり^{*8}、平均 0.2 gC/m^3 （約 390 mL/m^3 ）とすると、炭素 1 g を回収するには、少なくとも 5 m^3 以上の大気を吸引する必要がある。分析法によって必要とする炭素量が異なるので、採用する分析法に応じて大気の吸引量を決めなければならない。ベンゼン合成法で、炭酸カルシウム量として 20 g （ 2.4 gC ）程度を供試量とするには、吸引量は 12 m^3 以上になる。

1.1.2 試料採取時の注意点

採取場所は特定施設^{*9}の影響を強く受けない広い平坦地を選ぶ。降雨時の採取には、雨が入らないように雨よけを付ける。また適当な場所のない場合は、建造物の平らな屋上で採取してもよい。

1.2 試料採取方法

一般的に二酸化炭素捕集のためのアルカリ溶液として、水酸化ナトリウム溶液が用いられる。水酸化ナトリウム溶液を用いた場合、捕集溶液から炭酸カルシウムを生成する際、水酸化カルシウムが生じないように、pH 調整に注意する必要がある。

(a) 器具

- ・二酸化炭素吸収用ガス洗浄瓶（ 500 mL または 1 L ）：3～6 個

^{*7} IAEA : Management of Waste Containing Tritium and Carbon-14, *Technical Reports Series*, No. 421 (2004)

^{*8} World Data Centre: The World Data Centre for Greenhouse Gases
<https://gaw.kishou.go.jp/> (2023 年現在、直近 20 年を調査)

^{*9} ボイラーや焼却炉、火力発電所、交通量の多い道路など

(ガラスフィルター(細孔 No. G1)式)

- ・積算流量計(乾式) : 1 式
- ・流量計(0~5 L/分の流量を測定できるもの) : 1 式
- ・エアポンプ(流量計付、流量 0~5 L/分の範囲で可変できるもの) : 1 式
- ・フィルター(ダスト除去用、純水器等のプレフィルター相当品) : 1 式
- ・連結用シリコン樹脂チューブ : 2 m

(b) 試薬

- ・水酸化ナトリウム溶液(12 w/v%)^{*10,*11} : 加熱沸騰して脱気した純水に特級試薬水酸化ナトリウム 500 g を溶解して 600 mL とし^{*12}、ポリ瓶中に密栓して数日間放置し、その上澄みを脱気した純水で 7 倍に希釈する^{*13}。また、ここでいう純水とは、イオン交換等により精製したものをいう。

(c) 捕集操作

- (1) ガス洗浄瓶 1 個に純水を、他のガス洗浄瓶に捕集用アルカリ溶液を所要量入れる。大気中の二酸化炭素を定量的に捕集するためには、水酸化ナトリウム溶液(12 w/v%)の場合 800 mL×2 連または 400 mL×3 連を必要とする。
- (2) シリコン樹脂チューブでダストフィルター、積算流量計、エアポンプ、流量計、ガス洗浄瓶(純水)、ガス洗浄瓶(水酸化ナトリウム溶液 2~3 連)の順につなぐ。(図 1-1 参照)
- (3) エアポンプのスイッチを入れ、大気を系内に導入する。
- (4) 流量 1~2 L/分で、二酸化炭素の必要量を捕集できるまで(吸引した大気の積算量で見当をつける)吸収を行い、炭酸ナトリウム溶液とする。
- (5) エアポンプの吸引を止める。
- (6) 得られた吸収液(ガス洗浄瓶(純水)及びガス洗浄瓶(水酸化ナトリウム溶液、No. 1 及び No. 2)の溶液)は直ちに分析に着手することが望ましいが、輸送等を行う場合はポリ瓶等に移し、密栓して保存する。

^{*10} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*11} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*12} 発熱するので、十分注意する。

^{*13} 調製には、脱気した冷純水で粒状水酸化ナトリウムの表面を素早く洗った後、同容積の純水に溶解して冷却、密栓して数日間放置し、難溶性の炭酸ナトリウムを沈殿させた上澄みを、脱気した純水で希釈するとよい。

1.3 試料調製

1.2 で述べた方法で大気中の二酸化炭素を捕集した水酸化ナトリウム溶液を塩化カルシウムと反応させ、炭酸カルシウムを得る。

1.3.1 試薬、器具及び装置

(a) 装置

- ・ pH 計 : 1 式
- ・ 乾燥器 : 1 式

(b) 器具

- ・ ろ過器(ブフナー漏斗(9 cm φ)) : 1 式
- ・ 吸引瓶 : 1 式
- ・ ガラス棒 : 1 本
- ・ ろ紙(5 種 C, 9 cm φ) : 1 式
- ・ 磁製皿 : 1 式
- ・ pH メーター

(c) 試薬

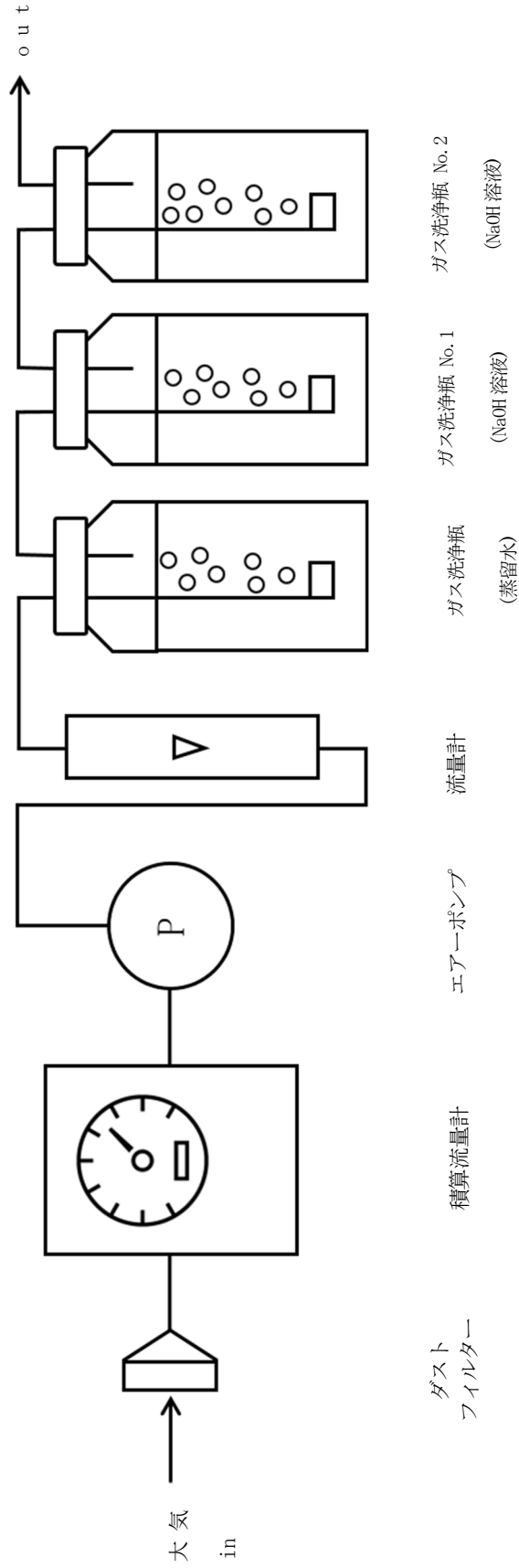
- ・ 塩化アンモニウム : 特級試薬塩化アンモニウムをそのまま用いる。
- ・ 塩化カルシウム : 特級試薬塩化カルシウム(無水または二水和物)をそのまま用いる。
- ・ 熱塩化カルシウム(飽和)溶液 : 特級試薬塩化カルシウムを純水に加熱溶解する。未溶解の塩化カルシウムが沈降した後の上澄み液(飽和溶液)を熱いうちに用いる。

1.3.2 操作

- (1) 捕集装置に設置したガス洗淨瓶(純水)及びガス洗淨瓶(水酸化ナトリウム溶液、No. 1 及び No. 2)の溶液を 3 L ビーカーに移す。ガス洗淨瓶を水洗いし、洗液を 3 L ビーカーに合わせる。純水を加え全量を 2.5 L にする。
- (2) この水酸化ナトリウム溶液に塩化アンモニウムをよくかき混ぜながら加え、pH メーターを用いて pH が 10.5 になるように調整する。
- (3) この溶液を加熱、かき混ぜながら、塩化カルシウムを少しずつ加え、炭酸カルシウムの沈殿を生成させる。

- (4) 生成した沈殿を加熱熟成し^{*14}、沈殿が沈降した後、上澄みに熱塩化カルシウム(飽和)溶液を2～3滴加え、白濁しないことを確認する。白濁した場合は、加えた塩化カルシウムの量が足りないので、再び(3)の操作を繰り返す。
- (5) 生成した沈殿を、ブフナー漏斗(ろ紙5種C、乾燥風袋重量測定済み)と吸引瓶を用いて吸引ろ過し、純水で洗浄する。
- (6) ろ紙を磁製皿に入れ、乾燥器で乾燥する(110℃、4時間以上)。乾燥沈殿重量(ろ紙含む)を測定した後、アルミラミネート袋に密封し、デシケーター中に保存する。

^{*14} 炭酸カルシウム沈殿を生成した際、熟成が不十分であると、ろ過の際、ろ紙5種Cでは沈殿が通り抜けてしまう場合があるので注意する。



2 個直列

図 1-1 アクティブ法による大気中二酸化炭素捕集装置

第 2 章 水

水中の無機形炭素は、その pH にもよるが、一般に HCO_3^- の形で存在するので、硫酸酸性とした後、窒素を通じて二酸化炭素の形で追い出すことができる。その含有量は試料によって大きく異なり、海水はおよそ 140 mg/L の HCO_3^- を含むとされているが、河川水、湖沼水は一般にこれよりかなり低い。

地下水は全くまちまちで、これまでの経験によると、10～800 mg/L の範囲の濃度が見出されている^{*15}。

さらに、地下水については、時間経過による物理減衰やデッドカーボンの供給により、 ^{14}C 比放射能の値が変動することが考えられる。また、海水の場合を除き、あらかじめ水中の無機形炭素の量を調べ、試料採取量の見当をつけておくのがよい。

なお、水試料中に存在する炭素は、無機形炭素及び有機形炭素に大別されるが、有機形炭素については存在する割合が極僅かであり、無機形炭素と有機形炭素をあわせて評価されていることから、本測定法では無機形炭素と有機形炭素を分別せずに分析する方法を対象とする。

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」及び No. 35「緊急時における環境試料採取法」を参照する。

2.1.1 試料採取量

試料により含有炭素量に違いがあるが、炭素 1 g の回収には、一般に少なくとも 100 L 以上の供試量が必要であり、陸水(河川、湖沼水)及び飲料水(水道水、地下水)では、分析用、保存用などを含めて少なくとも 200～300 L を採取する。また、分析法によっては必要とする炭素量が異なるので、採用する分析法が必要とする炭素供試量に応じて採取量を決めなければならない。

2.1.2 試料採取時の注意点

試料は、蒸発や空気中の二酸化炭素の混入などがないように試料容器(ポリタンク等)に密栓して保存し、採取時には酸を添加しない。

2.2 試料調製

2.1 で採取した試料を濃硫酸で酸性にして、窒素ガスで二酸化炭素を追い出し(図 2-1 参照)、

^{*15} 石井雅男, 吉川久幸, 松枝秀和: 電量滴定法による海水中の全炭酸濃度の高精度分析および大気中の二酸化炭素と海水中の全炭酸の放射性炭素同位体比の測定, 気象研究所技術報告第 41 号, 1-71 (2000)

アンモニア水に捕集する。なお、二酸化炭素捕集用アルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム溶液を用いてもよい。所要時間は1試料あたりおよそ8～9時間である。

また、保管中に同位体交換のおそれがあるので直ちに炭酸塩として固定し、アルミラミネート袋等で保管することが望ましい。

2.2.1 試薬、器具及び装置

(a) 装置 図 2-1 参照

- ・水試料タンク(透明塩ビ製、100 L)：1式
材質：透明塩化ビニル(厚さ 5 mm)
寸法：直径 460 mm、高さ 700 mm
特徴：タンク上部に、直径 200 mm 程度の試料交換口と通気管を設ける。

・乾燥器：1式

(b) 器具

- ・二酸化炭素吸収用ガス洗浄瓶(500 mL)：4個
- ・連結用シリコン樹脂チューブ：3 m
- ・エアポンプ(流量計付、流量 0～10 L/分の範囲で可変できるもの)：1式
- ・ろ過器(ブフナー漏斗(9 cmφ)：1式
- ・吸引瓶：1式
- ・ガラス棒：1本
- ・ろ紙(5種C, 9 cmφ)：1式
- ・磁製皿：1式

(c) 試薬

- ・濃硫酸^{*16, *17 *18}：特級試薬硫酸をそのまま用いる。
- ・アンモニア水(1+1)^{*23, *24, *25}：特級試薬アンモニア水(含有量 25 %)1容と純水 1容を混合する。
- ・塩化カルシウム：特級試薬塩化カルシウム(無水または二水和物)をそのまま用いる。

^{*16} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質)：局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*17} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの)：ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*18} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの)：貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

- ・塩化カルシウム(飽和)熱溶液：特級試薬塩化カルシウムを純水に加熱溶解し飽和させたもの。
- ・窒素ガス(純度 99.999 %)

2.2.2 操作

- (1) シリコンチューブを用いて、水試料タンク、エアープンプ及びガス洗浄瓶を図 2-1 のように連結する。
- (2) 試料水 100 L を水試料タンクに入れ、タンク内の空気をボンベからの窒素で置換する。
- (3) ガス洗浄瓶 4 個に、各々アンモニア水(1+1) 200 mL を入れる。
- (4) 水試料タンクのガス出口から濃硫酸 300 mL を加え、直ちにシリコンチューブを連結する。
(図 2-1 参照)
- (5) エアープンプのスイッチを入れ、密閉系で系内の窒素ガスを流量約 5L/分で循環させる。
- (6) 発生する二酸化炭素をガス洗浄瓶中のアンモニア水に吸収させる。
- (7) 4 時間後、エアープンプのスイッチを切り、ガス洗浄瓶中のアンモニア水(二酸化炭素を含む)を 2 L ビーカーに移す。
- (8) 新しく用意したアンモニア水(1+1)を、先のガス洗浄瓶 4 個に各々 200 mL ずつ入れる。
- (9) 流量約 5 L/分でさらに 4 時間吸収操作を行った後、ガス洗浄瓶中のアンモニア水(二酸化炭素を含む)を先の 2 L ビーカーに合わせる。
- (10) この溶液を加熱、かくはんしながら、塩化カルシウムを少しずつ加え、炭酸カルシウムの沈殿を生成させる。
- (11) 生成した沈殿を加熱熟成し^{*19}、沈殿が沈降した後、上澄みに熱塩化カルシウム(飽和)溶液を 2~3 滴加え、白濁しないことを確認する。白濁した場合、加えた塩化カルシウムの量が足りないので、再び(10)の操作を繰り返す。
- (12) 生成した沈殿を、ブフナー漏斗(ろ紙 5 種 C、乾燥風袋重量測定済み)と吸引瓶を用いて吸引ろ過し、純水で洗浄する。
- (13) ろ紙を磁製皿に入れ、乾燥器で乾燥する(110 °C、4 時間以上)。乾燥沈殿重量(ろ紙含む)を測定した後、アルミラミネート袋に密封し、デシケーター中に保存する。

^{*19} 炭酸カルシウム沈殿を生成した際、熟成が不十分であると、ろ過の際、ろ紙(5 種 C)では沈殿が通り抜けてしまう場合があるので注意する。

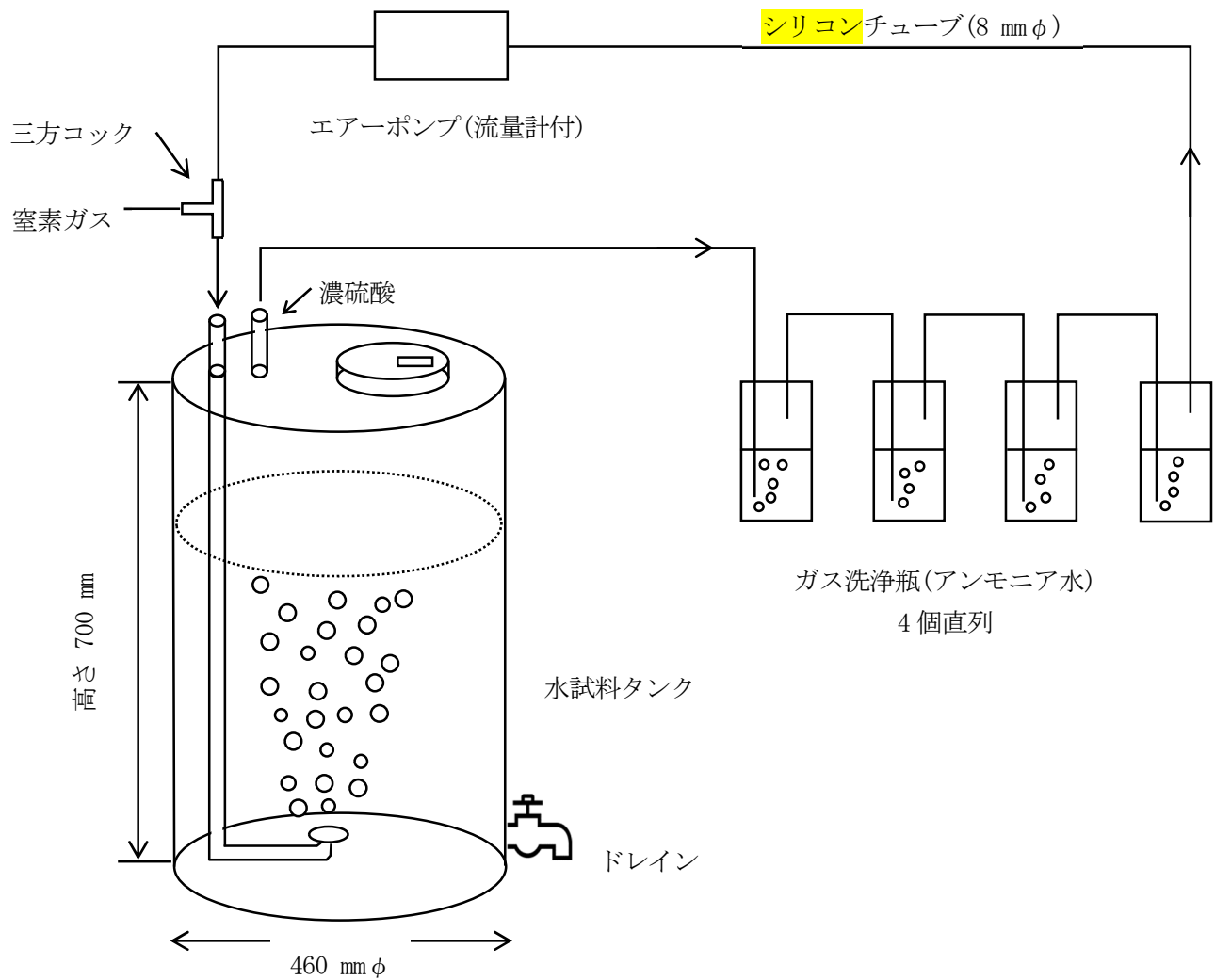


図 2-1 水試料中二酸化炭素捕集装置

第 3 章 土壌

土壌試料では、土壌中の有機物を対象とするが、この有機物は本来植物が腐食して生成したものであるため、 ^{14}C の植生からの移行及び蓄積の状況を知ることができる。

有機物が分解しない程度の温度で乾燥後、酸素気流中で加熱燃焼させ、有機物を二酸化炭素と水に酸化分解し、二酸化炭素をアルカリ溶液中に捕集する。

土壌の有機物含有量は腐植質の量によって左右され、林間の腐植土、畑土等では比較的多いが、砂等にはほとんど含まれていない。一般に土壌の色調を見ただけでは、有機物含有量の多少はわからない。河底土、湖底土でも同様である。したがって、あらかじめ湿式及び乾式酸化等の方法を用いておよその含有量を求め、その結果に基づいて適当な供試量を定めることが望ましい。

3.1 試料採取

土試料の採取方法は、放射能測定法シリーズ No. 16「環境試料採取法」及び No. 35「緊急時における環境試料採取法」を参照する。

3.1.1 試料採取量

炭素 1g を回収するためには、少なくとも乾土で 50 g 以上の供試量が必要であり、試料採取量は分析用、保存用などを含めて新鮮土として少なくとも 1~2 kg とする。また、分析法によっては、必要とする炭素量が異なるので、採用する分析法に応じて採取量を決めなければならない。

3.1.2 試料採取後の注意点

採取した土壌は、有機物が分解しない程度の温度(105 °C)に調節した乾燥器に入れて乾燥しておく。

3.2 試料調製

土試料の処理方法は、放射能測定法シリーズ No. 16「環境試料採取法」を参照する。有機物を多量に含む腐植土の場合には、まず窒素気流中 500 °C 程度で炭化処理を行ってから燃焼させるほうがよい。

3.2.1 試薬、器具及び装置

(a) 装置

- ・ 試料燃焼装置(可動式管状炉、図 3-1 参照) : 1 式
- ・ 乾燥器 : 1 式

(b) 器具

- ・二重管式燃焼管(図 3-1 参照) : 1 式
材質 : 透明石英
寸法 : 外管 1000 mm×45 mmφ、内管 500 mm×30 mmφ
- ・石英ウール^{*26}
- ・二酸化炭素吸収用ガス洗浄瓶(500 mL) : 5 個
- ・連結用シリコン樹脂チューブ : 2 m
- ・ろ過器(ブフナー漏斗(9 cmφ)) : 1 式
- ・吸引瓶 : 1 式
- ・ガラス棒 : 1 本
- ・ろ紙(5 種 C, 9 cmφ) : 1 式
- ・磁製皿 : 1 式

(c) 試薬

- ・アンモニア水(1+1)^{*20, *21, *22} : 特級試薬アンモニア水(25 %)1 容と純水 1 容を混合する。
- ・塩化カルシウム : 特級試薬塩化カルシウム(無水または二水和物)をそのまま用いる。
- ・熱塩化カルシウム(飽和)溶液 : 特級試薬塩化カルシウムを純水に加熱溶解し、飽和させたものを熱いうちに用いる。
- ・過マンガン酸カリウム溶液^{*23, *24} (4 w/v%) : 特級試薬過マンガン酸カリウム 4 g を純水 100 mL に溶解する。
- ・酸化銅(線状)^{*20}
- ・酸素ガス(純度 99.7 %以上)
- ・窒素ガス(純度 99.999 %)

^{*20} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*21} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質) : 局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*22} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*23} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質(がん等の慢性・遅発性障害を引き起こす物質) : ガス、蒸気または粉じんの発散源対策として局所排気装置等の設置をする必要がある。

^{*24} 消防法で危険物第 1 類(酸性固体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

3.2.2 操作

二重管式燃焼管と図 3-1 の試料燃焼装置を組み合わせて使用方法について、その操作法を述べる。

- (1) 一端に石英ウールを詰めた燃焼管内管に乾燥細土約 100 g を正確にはかり取って詰め、もう一端に石英ウールを詰める。この際、試料は多少隙間を残して詰める。これは、発生した水分やタール等で、ガスが流れなくなることを防ぐためである。
- (2) 燃焼管外管のアフターバーナーの部分(電気炉(B)の部分に相当)に石英ウールを 10~20 cm の幅でゆるく詰める。
- (3) 助燃剤として用いる酸化銅を、電気炉(C)にセットする。
- (4) ガス洗浄瓶は、以下の順に接続する。

空：	逆流防止用の空のガス洗浄瓶
KMnO ₄ ：	硫黄酸化物除去用の過マンガン酸カリウム溶液を入れたガス洗浄瓶
アンモニア水：	二酸化炭素吸収用のアンモニア水(1+1)を入れたガス洗浄瓶 400 mL×2 本
水：	アンモニア除去用の純水を入れたガス洗浄瓶 ^{*25}
- (5) 外管を試料燃焼装置にセットし、内管を入れ、酸素ガス及び窒素ガスを内管に、また酸素ガスを外管に各々に 50 mL/分程度流す。このとき管内の圧力は+0.1 kg/cm² (約 0.01 MPa) 程度になる。+0.2 kg/cm² (約 0.02 MPa) を越えるようならば異常であり、操作を中止し、系内のガス流路を点検する。
- (6) 電気炉(B)を 950~1000 °Cに昇温する。
- (7) 電気炉(C)を 700 °Cに昇温する。
- (8) 酸素流量を外管 100 mL/分、内管 50 mL/分とし、電気炉(A)を内管の右端に置き、その温度を 1 時間程度かけて徐々に上昇させる。700 °Cになったところで、燃焼の様子を見ながら電気炉(A)を少しずつ移動させる。
管内の圧力は、外管と内管の間で差はなく、+0.2 kg/cm² (約 0.02 MPa) を超えることはほとんどない。もし差がある場合や、圧力が異常に高い場合は、危険になるので操作を中止する。
- (9) 電気炉(A)を試料の左端まで移動したら、電気炉(A)の温度を 1000 °Cまで上昇させ、さらに 1 時間燃焼させる^{*26}。
- (10) 燃焼が終了したら、二酸化炭素吸収用ガス洗浄瓶(2 連)中のアンモニア水(1+1)を 2L ビー

^{*25} 前段の二酸化炭素吸収用のガス洗浄瓶からアンモニアが揮発するため、水トラップで実験室への拡散を防止する。

^{*26} 有機物を多量に含む試料の場合、急激な燃焼反応が起きやすいので、燃焼状態を見ながら、酸素ガスの流量を減らし、窒素ガスを混合させるとよい。

カーに移す。

- (11) この溶液を加熱、かくはんしながら、塩化カルシウムを少しずつ加え、炭酸カルシウムの沈殿を生成させる。この際に必要な塩化カルシウムの量は、捕集された炭素量 1 g に対して 9.3 g 程度である。
- (12) 生成した沈殿を加熱熟成し^{*27}、沈殿が沈降した後、上澄みに熱塩化カルシウム(飽和)溶液を 2~3 滴加え、白濁しないことを確認する。白濁した場合、加えた塩化カルシウムの量が足りないので、再び(11)の操作を繰り返す。
- (13) 生成した沈殿を、ブフナー漏斗(ろ紙 5 種 C、乾燥風袋重量測定済)と吸引瓶を用いて吸引ろ過し、純水で洗浄する。
- (14) ろ紙を磁製皿に入れ、乾燥器で乾燥する(110 °C、4 時間以上)。乾燥沈殿重量(ろ紙含む)を測定した後、アルミラミネート袋に密封し、デシケーター内に保存する。

^{*27} 炭酸カルシウム沈殿を生成した際、熟成が不十分であると、ろ過の際、ろ紙(5 種 C)では沈殿が通り抜けてしまう場合があるので注意する。

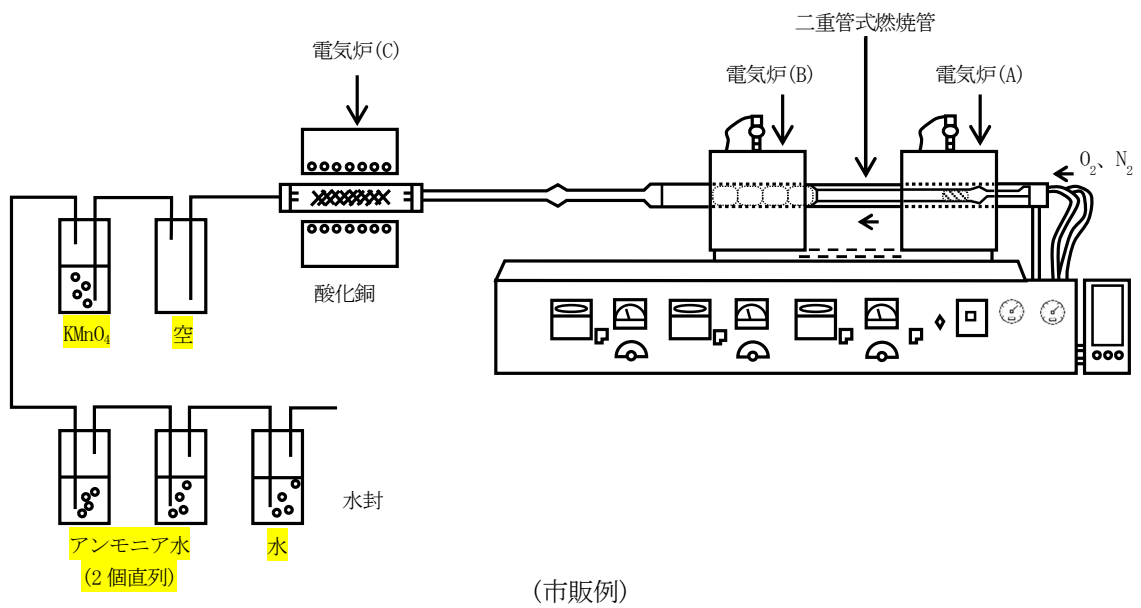


図3-1 試料燃焼装置

第 4 章 生物

農畜産物、水産物等の生物試料中の有機物を対象とする。

試料は燃焼し易くするために必要に応じて凍結乾燥し、酸素及び窒素気流中で加熱燃焼して有機物を二酸化炭素と水に酸化分解し、二酸化炭素をアルカリ溶液中に捕集する。

4.1 試料採取

生物試料の採取方法は、放射能測定法シリーズ No. 16「環境試料採取法」及び No. 35「緊急時における環境試料採取法」を参照する。

4.1.1 試料採取量

炭素 1 g を回収するためには、少なくとも 3 g 乾物以上の供試量が必要であり、含水率の多少にもよるが、試料採取量は分析用、保存用などを含めて新鮮物として少なくとも 50～100 g 程度とする。また、分析法によっては必要とする炭素量が異なるので、採用する分析法に応じて採取量を決めなければならない。

4.2 試料調製

生物試料については、必要に応じて含有水分を真空凍結乾燥により取り除いた後、燃焼により発生する二酸化炭素を捕集する。ただし、土壌試料と同様にあらかじめ炭化処理^{*28}を行ってから燃焼させるほうがよい^{*29}。

試料調製にかかる時間は、1 試料あたり 8～10 時間程度である。

4.2.1 試薬、器具及び装置

(a) 装置

- ・ホモジナイザー(ミキサー等) : 1 台
- ・冷凍庫 : 1 台
- ・真空凍結乾燥機 : 1 式
- ・試料燃焼装置(可動式管状炉、図 3-1 参照) : 1 式
- ・または、迅速試料燃焼装置(ボンベ式、図 4-1 参照) : 1 式

^{*28} 迅速試料燃焼装置を使用する場合には、炭化処理は必要ない。

^{*29} 基本的な燃焼操作は土壌試料と同じであるが、生物試料の場合、その大部分が有機物であるため、急激な燃焼反応を起こさないように、まず窒素気流中 500 °C 程度で炭化し、徐々に酸素ガスの割合を増やし、最終的には 100 % 酸素気流中 1000 °C で完全に灰化させるとよい。

(b) 器具

- ・ 3.2.1 に同じ。

(c) 試薬

- ・ 3.2.1 に同じ。

4.2.2 操作

4.2.1.2 試料燃焼装置(図 3-1 参照)を用いる場合

- (1) 生物試料(海産生物、肉、野菜等)は原則としてミキサーを用いて、均一に混合する。
- (2) 均一に混合した試料を、冷凍庫で冷凍し、真空凍結乾燥機^{*30}で真空乾燥する。
- (3) 乾燥開始後の試料の質量を毎日記録し、ほぼ恒量となるまで乾燥を続ける。(1日～1週間程度)
- (4) 生供試量は含有水分量により異なるが、乾燥後の重量で約5～10g程度をはかり取り(炭素2～4g程度)、燃焼管内管に詰める。
- (5) 以下、3.2.2(2)～(14)の操作を行う。

4.2.2.2 迅速試料燃焼装置(図 4-1 参照)を用いる場合

市販の装置を用いるベンゼン合成法では、生物試料(米、野菜、牛乳等)の場合、専用の迅速試料燃焼装置(図 4-1 参照)を用いて、直接二酸化炭素を得ることができ、ベンゼン合成装置内のストレイジタンクに捕集することができる。これにより、燃焼により発生した二酸化炭素を炭酸カルシウムに変換することなく、炭化リチウムの生成操作を行うことができる。

なお、ベンゼン合成に必要な二酸化炭素の捕集量が10L程度^{*31}になる生物試料の目安量は次のとおりである。

米:17g、原乳(乾):12g、葉菜(乾):15g、海藻(乾):15g

(a) 装置

- ・ 市販の迅速試料燃焼装置(図 4-1 参照)
- ・ 市販のベンゼン合成装置(図 5-6 参照)

(b) 試薬

^{*30} 試料中の水を分析する必要がない場合には、真空凍結乾燥でなく、105℃に調節した乾燥器に入れて乾燥しても良い。

^{*31} ベンゼン合成装置のストレイジタンクが陽圧にならないように調整する。

- ・酸素ガス(純度 99.7 %以上)
- ・寒剤:ドライアイス^{*32}−アルコール
- ・液体窒素

(c) 操作

- (1) 試料燃焼装置内に二酸化炭素の捕集量が 10 L 程度になる量の試料を入れる。
- (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) 試料燃焼装置のオーリングを点検し、オーリングにシリコングリスを塗ってからセットする。
- (4) 試料燃焼装置の蓋を、取付金具で確実に取り付ける。
- (5) ベンゼン合成装置本体のジョイント-1 に試料燃焼装置の接続ジョイントを接続し、試料燃焼装置内の空気を排気する。
- (6) 専用レギュレータ及びガス充てん器を用い、試料燃焼装置に酸素ガスを約 20 kg/cm² まで充てんする。
- (7) ガス充てんが終了したらガス充てん器を外し、試料燃焼装置のガス充てん側のバルブ及びゲージのバルブを閉じる。
- (8) 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の「10 cm 端子」に接続し、着火スイッチを押して試料を燃焼させる。
- (9) 試料燃焼装置が冷えるのを待ってから、ベンゼン合成装置のジョイント-1 に試料燃焼装置の接続ジョイントを接続する。
- (10) ベンゼン合成装置の二酸化炭素トラップラインを真空排気した後、バルブ(V-9)を閉じる。
- (11) トラップ-1(T-1)をドライアイス−アルコールで、トラップ-2(T-2)及びトラップ-3(T-3)を液体窒素で冷却する。
- (12) 燃焼装置の排気バルブを極めてゆっくり開け、ゲージ(G-1)の圧力が−20〜−15 "Hg^{*33}まで上昇したら、バルブ(V-9)を少し開け、排気しながら二酸化炭素を捕集する。
- (13) 燃焼装置内の大部分のガスが排気され、ゲージ(G-1)の圧力が−25 "Hg まで下がったら、バルブ(V-1)、(V-5)、(V-9)を閉じる。
- (14) トラップから液体窒素を取り外しゲージ(G-5)の圧力変化に注意しながらバルブ(V-9)を開けて真空排気する。
- (15) バルブ(V-9)を閉じ、バルブ(V-11)、(V-12)、(V-13)を順次開けストレイジタンクに二酸化

^{*32} 液体窒素で−80°Cに冷却したエタノールでも可。

^{*33} "Hg は「インチ Hg」を意味しており、ここで用いている市販のベンゼン合成装置において採用されている。

炭素を貯める。

- (16) トラップに捕集された二酸化炭素が全て気化したら、バルブ(V-12)、(V-13)を閉じた後、マイクロトラップを液体窒素で冷却しトラップ及びライン内にある二酸化炭素を集める。
- (17) バルブ(V-11)を閉じた後、バルブ(V-12)、(V-13)を開き、マイクロトラップの液体窒素を取り外して、二酸化炭素をストレージタンクに入れる。

以降の操作は、5章 5.3 ②のベンゼン合成操作と同様。

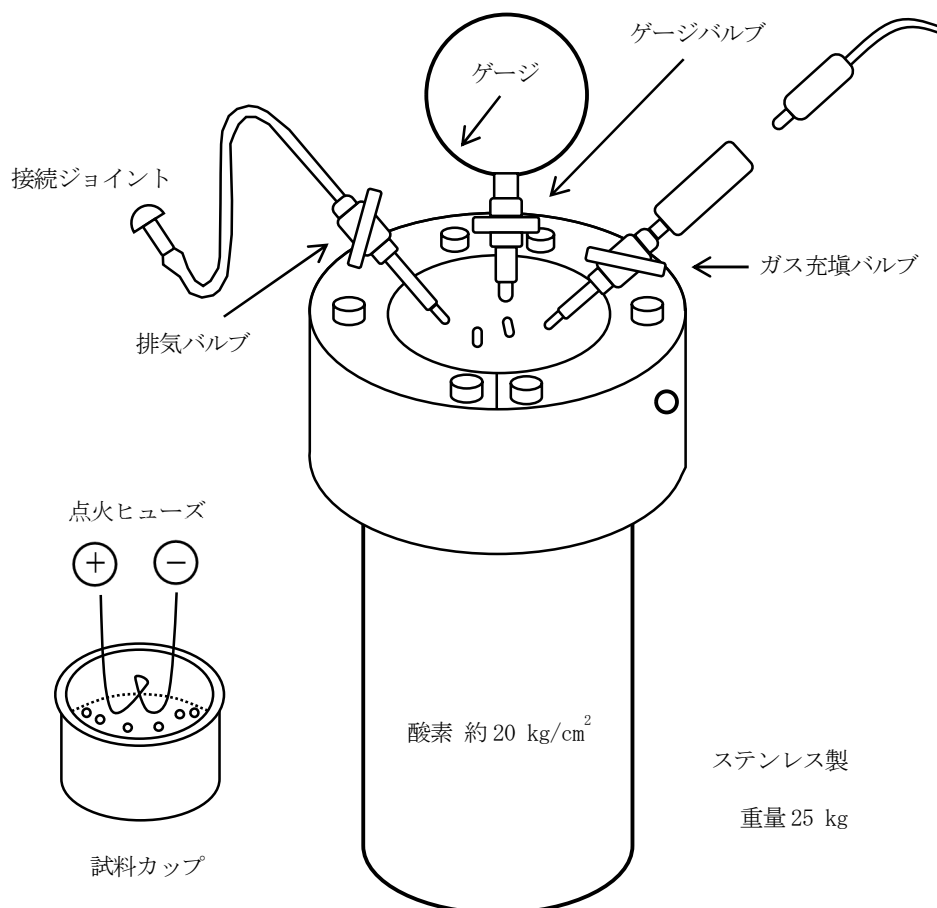


図 4-1 迅速試料燃焼装置(市販品)



図4-2 迅速試料燃焼装置の写真（左は組み立て前、右は組み立て後）

第 5 章 測定

測定は、液体シンチレーションカウンタを使用する。大理石^{*34}からブランク試料を調製し、NIST シュウ酸^{*35}から計数効率決定用標準試料(以下「標準試料」という。)を調製する(5.1 及び 5.2)。

測定試料の調製は、ベンゼンを合成してからシンチレータ溶液と混合し測定する方法(以下、「ベンゼン合成法」とする。)と、二酸化炭素を二酸化炭素吸収剤に吸収させて測定する方法(以下、「二酸化炭素吸収法」という。)の 2 つの方法を採用した(5.3 及び 5.4)。

5.1 ブランク測定用試料の調製

大理石から炭酸カルシウムを調製し、試料と同様の処理をしてブランク測定用試料を作製する。

5.1.1 試薬、器具及び装置

(a) 装置

- ・乾燥器：1 式

(b) 器具

- ・三角フラスコ：容量 1 L、3 個
- ・導入管：1 個 (図 5-1 及び 5-2 参照)
- ・ガスコンロ：1 台
- ・ろ過器(ブフナー漏斗(9 cm φ))
- ・吸引瓶：1 式
- ・ガラス棒：1 本
- ・ビーカー：容量 3 L または 5 L、1 個
- ・ろ紙(5 種 C, 9 cm φ)：1 式
- ・磁製皿：1 式

(c) 試薬

- ・大理石：試薬大理石をそのまま用いる。
- ・塩酸^{*36, *37, *38} (1+1)：特級試薬塩酸 1 容と純水 1 容を混合する。

^{*34} 炭酸カルシウムが主成分である。

^{*35} 天然レベルの ¹⁴C の標準体として、NIST (National Institute of Standards and Technology) から入手できる。¹⁴C 比放射能については、解説 A を参照されたい。

- ・アンモニア水^{*36, *37, *38}：特級試薬アンモニア水をそのまま用いる。
- ・塩化カルシウム：特級試薬塩化カルシウム(無水または二水和物)をそのまま用いる。
- ・酸化カルシウム^{*37}：特級試薬酸化カルシウムをそのまま用いる。

5.1.2 操作

(a) 二酸化炭素を含まないアンモニア水の調製(図 5-1 参照)

- (1) 純水 500 mL を沸騰させて溶存する二酸化炭素を追い出し、三角フラスコ(A)に入れる。
- (2) 三角フラスコ(B)に酸化カルシウムの粉末^{約 10 g^{*39}}とアンモニア水 500 mL^{*40}を入れる。
- (3) (A)及び(B)を導入管でつなぐ。
- (4) (A)を氷浴中で冷却する。
- (5) (B)を弱く加熱し、発生するアンモニアガスを(A)に吹き込み、二酸化炭素を含まないアンモニア水とする。

(b) 大理石の分解と試薬ブランク用炭酸カルシウムの調製(図 5-2 参照)

- (1) 大理石を適当に砕き、空の三角フラスコ(C)に入れる。
- (2) 三角フラスコ(C)に塩酸を加え、二酸化炭素を発生させる。
- (3) 三角フラスコ(C)内の空気が発生した二酸化炭素で置換された後、三角フラスコ(C)に導入管をセットする。
- (4) 前項(3)で調製した二酸化炭素を含まないアンモニア水を入れた三角フラスコ(A)と導入管の他端をつなぐ。この際、導入管の先端がアンモニア水中に入るようにして、二酸化炭素をアンモニア水に吸収させる^{*41}。
- (5) 反応が終了したらこの吸収液をビーカーに移して加熱し、かき混ぜながら塩化カルシウムを少しずつ加え、炭酸カルシウムの沈殿を生成させる。
- (6) 生成した沈殿を加熱熟成し^{*42}、沈殿が沈降したのち、上澄みに熱塩化カルシウム(飽和)溶液を2~3滴加え、白濁しないことを確認する。白濁した場合、加えた塩化カルシウムの量

^{*36} 特定化学物質障害予防規則の第三類物質(大量漏えいにより急性中毒を引き起こす物質)：局所排気装置を設置する等、ばく露される濃度の低減措置をとる必要がある。

^{*37} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの)：ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*38} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの)：貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*39} 酸化カルシウムを過剰量添加することで、溶存する二酸化炭素を炭酸カルシウムにして除去する。

^{*40} アンモニア水は、封を切ってすぐのものを用意する。

^{*41} アンモニア水が逆流しやすいので注意して操作する。

^{*42} 炭酸カルシウム沈殿を生成した際、熟成が不十分であると、ろ過の際、ろ紙(5種C)では沈殿が通り抜けてしまう場合があるので注意する。

が足りないので再び(5)の操作を繰り返す。

(7) 生成した沈殿を、ブフナー漏斗(ろ紙 5 種 C、乾燥風袋重量測定済)と吸引瓶を用いて吸引ろ過し、純水で洗浄する。

(8) ろ紙を磁製皿に入れ、乾燥器で乾燥する(110 °C、4 時間以上)。乾燥沈殿重量(ろ紙含む)を測定した後、アルミラミネート袋に密封し、デシケーター内に保存する。

以降の操作は自作のベンゼン合成装置を用いる場合 5.3.1.2、市販のベンゼン合成装置を用いる場合 5.3.2.2、二酸化炭素吸収法の場合 5.4.1 を参照のこと。

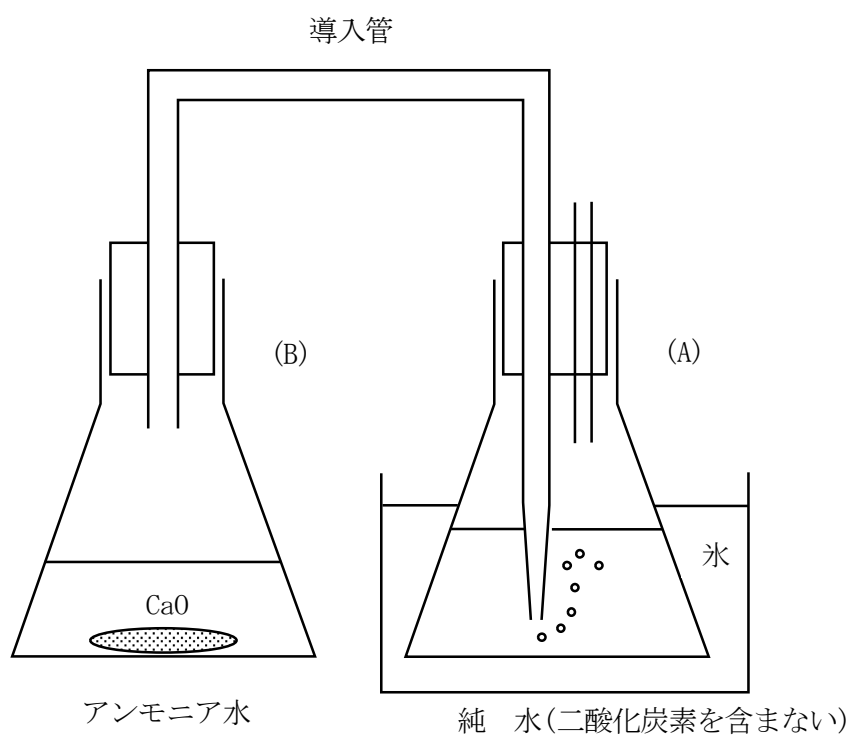


図5-1 二酸化炭素を含まないアンモニア水の調製

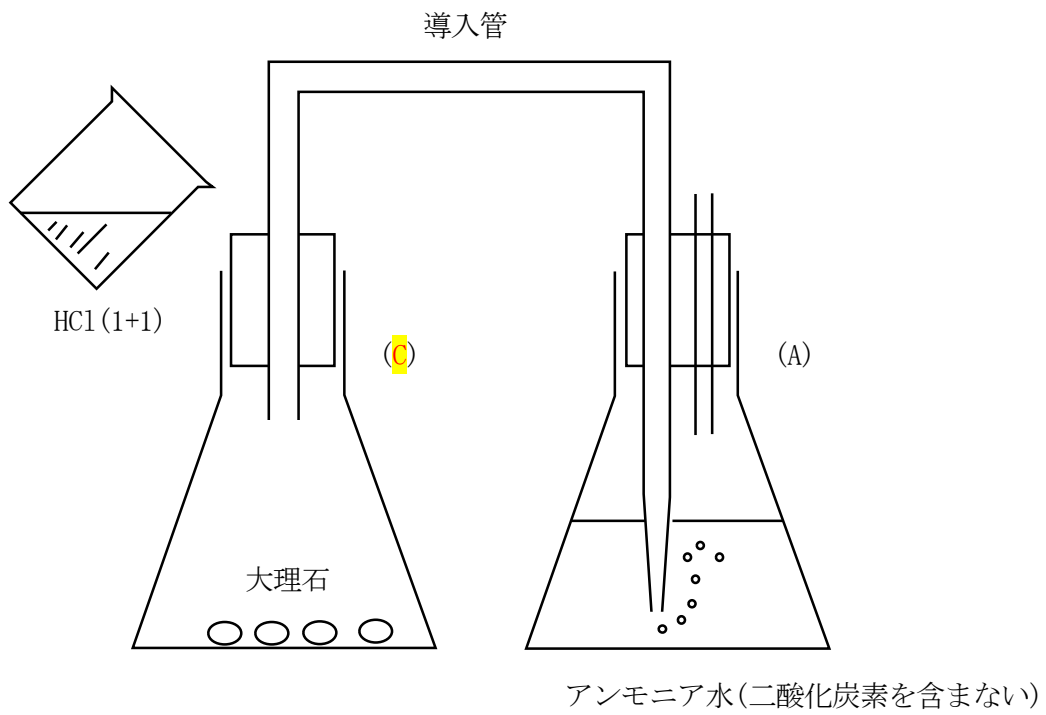


図 5-2 大理石の分解及び二酸化炭素捕集装置

5.2 効率決定用標準試料の調製

NIST シュウ酸は、その ^{14}C 濃度が正確に標定されているので、測定器の校正用線源として用いられる。

その作製にあたっては、図 5-3 に示す装置を用いて湿式分解するか、または図 5-4 に示す燃焼装置を用いて酸素気流中で乾式分解し、共に発生する二酸化炭素をアンモニア水中に捕集する。この溶液に塩化カルシウムを加えて炭酸カルシウムとした後、その一定量をはかり取り、試料と同様の処理を行って標準試料を作製する。

二酸化炭素吸収法では、測定試料調製直後から、試料の計数効率が減少し続ける傾向が見られるため、分析の都度調製する^{*43}。

ベンゼン合成法では、測定試料自体(ベンゼン)が優れたシンチレーション特性を示し、かつ高純度であるため、そのシンチレーションスペクトルの形状については測定試料間で差が見られない。このため、一旦設定した測定条件下では、常に計数効率は安定している。このことから、分析の都度 NIST シュウ酸から標準試料を作製する必要はなく、計数効率の定期的なチェックのために作製する程度でよい。

5.2.1 湿式分解法

シュウ酸の湿式分解装置を図 5-3 に示す。

(a) 器具

- ・エアポンプ：吸引速度 100 mL/分程度 1 式
- ・ウォルター式ガス洗浄瓶：容量 250 mL 5 本
- ・ガラスフィルター式ガス洗浄瓶：容量 500 mL 2 本
(またはウォルター式ガス洗浄瓶でもよい)
- ・三口フラスコ：容量 500 mL 1 個
- ・分液漏斗：容量 300 mL 1 本
- ・サンプリングバッグ(アルミニウムでラミネート加工されたもの)^{*44}：容量 5 L 1 個
- ・シリコン樹脂チューブ
- ・ろ過器(ブフナー漏斗(9 cmφ))：1 式
- ・吸引瓶：1 式
- ・ガラス棒：1 本
- ・ろ紙(5 種 C, 9 cmφ)：1 式

^{*43} 計数効率が減少しないことが確認できれば、この限りではない。

^{*44} サンプリングバッグは無機ガスに対して透過、吸着を生じないので、無機ガスのサンプリングに適している。

- ・磁製皿：1 式
- ・窒素ガス(純度 99.999 %)
- ・スターラー：1 式

(b) 試薬

- ・NIST シュウ酸二水和物($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- ・過マンガン酸カリウム^{*37, *45, *46}—
- 硫酸^{*36, *37, *47}溶液(シュウ酸分解用)：特級試薬過マンガン酸カリウム 12 g を純水(脱気済み)260 mL に溶解し、特級試薬硫酸 40 mL を徐々に加える。
- ・過マンガン酸カリウム溶液(酸化用)：特級試薬過マンガン酸カリウム 3.5 g を純水(脱気済み)250 mL に溶解する。
- ・硝酸銀溶液^{*37, *47, *48}：特級試薬硝酸銀 10 g を純水(脱気済み)250 mL に溶解する。
- ・二クロム酸カリウム^{*49, *45, *47, *48}—硫酸溶液：特級試薬二クロム酸カリウム 5 g を純水(脱気済み)210 mL に溶解し、特級試薬硫酸 40 mL を加える。
- ・アンモニア水(1+1)：特級試薬アンモニア水 1 容と純水(脱気済み)1 容を混合する。
- ・塩化カルシウム：特級試薬塩化カルシウム(無水または二水和物)をそのまま用いる。
- ・窒素ガス(純度 99.999 %)

(c) 操作(図 5-3 参照)

- (1) NIST シュウ酸 16 g を三口フラスコにはかり取る。
- (2) ガス洗浄瓶①に過マンガン酸カリウム溶液を 250 mL 入れる。
- (3) ガス洗浄瓶②に硝酸銀溶液を 250 mL 入れる。
- (4) ガス洗浄瓶③に二クロム酸カリウム—硫酸溶液を 250 mL 入れる。
- (5) 分液漏斗に過マンガン酸カリウム—硫酸溶液を 300 mL 入れる。

^{*45} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質(がん等の慢性・遅発性障害を引き起こす物質)：ガス、蒸気または粉じんの発散源対策として局所排気装置等の設置をする必要がある。

^{*46} 消防法で危険物第1類(酸性固体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*47} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの)：貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*48} 消防法で危険物第1類(酸性固体)に分類される。強酸とは接触させない、可燃物との貯蔵を避ける、加熱・衝撃・摩擦を避ける等の注意が必要である。

^{*49} 二クロム酸は重クロム酸と表記されることもある。どちらも同じものを示している。

- (6) ガス洗浄瓶④及び⑤にアンモニア水(1+1)を各々400 mL ずつ入れる。
- (7) 図 5-3 のように装置を組み立てる。
- (8) 系内の空気をポンベからの窒素ガスで置換する。
- (9) サンプルングバッグに窒素ガスを 2 L 程度入れる。
- (10) エアーポンプを起動し、サンプルングバッグ内の窒素ガスを流速 100 mL/分で吸引する。
- (11) 過マンガン酸カリウム-硫酸溶液を少しずつ滴下して、シュウ酸を分解する。
滴下した溶液の色が褐色になるが、しばらくするとシュウ酸の分解反応が進むにつれ過マンガン酸イオンが消費され、白くなるので、さらに少量の過マンガン酸カリウム-硫酸溶液を加えるようにする。
- (12) 発生した二酸化炭素をガス洗浄瓶①から③に順次通して^{*50}、ガス洗浄瓶④及び⑤のアンモニア水中に捕集する。
- (13) 分解が終了した時点で^{*51}、発生した二酸化炭素の一部がサンプルングバッグ中にも存在しているため、窒素ポンベから窒素ガスを 2 L 程度サンプルングバッグ内へ導入した後、ガス洗浄瓶①から③を経てガス洗浄瓶④及び⑤のアンモニア水中に通す。この操作を数回繰り返すことでサンプルングバッグ内を洗浄する。
- (14) 吸収液をビーカー等に移した後、加熱し、かき混ぜながら、塩化カルシウムを少しずつ加え、炭酸カルシウムの沈殿を生成させる。
- (15) 沈殿を加熱熟成し^{*52}、沈殿が沈降したのち、上澄みに熱塩化カルシウム(飽和)溶液を 2~3 滴加え、白濁しないことを確認する。白濁した場合、加えた塩化カルシウムの量が足りないので再び(5)の操作を繰り返す。
- (16) 生成した沈殿を、ブフナー漏斗(ろ紙 5 種 C、乾燥風袋重量測定済)と吸引瓶を用いて吸引ろ過し、純水で洗浄する。
- (17) ろ紙を磁製皿に入れ、乾燥器で乾燥する(110 °C、4 時間以上)。乾燥沈殿重量(ろ紙含む)を測定した後、アルミラミネート袋中に密封し、デシケーター内に保存する。

以降の操作は 5.3.1.2 (二酸化炭素吸収法の場合 5.4.1) を参照のこと。

^{*50} 分解副生成物としてギ酸が生じる可能性があり、ギ酸を硫酸で分解すると一酸化炭素が発生する。一酸化炭素を二酸化炭素に酸化するための操作である。

^{*51} 過マンガン酸カリウムの褐色が消えなくなった点が反応終了の目安である。ただし、確実にシュウ酸を完全に分解できるよう、過マンガン酸カリウム-硫酸溶液は全量滴下したほうがよい。

^{*52} 炭酸カルシウム沈殿を生成した際、熟成が不十分であると、ろ過の際、ろ紙(5 種 C)では沈殿が通り抜けてしまう場合があるので注意する。

5.2.2 市販ベンゼン合成装置を用いる場合の湿式分解法

(a) 器具

- ・天秤(秤量最小読み取り 0.01 g)

(b) 試薬

- ・NIST シュウ酸二水和物($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- ・硫酸：特級試薬硫酸をそのまま用いる。
- ・過マンガン酸カリウム：特級試薬過マンガン酸カリウムをそのまま用いる。
- ・過マンガン酸カリウム－硫酸混液：特級試薬過マンガン酸カリウム 12 g を脱気炭の純水 260 mL に溶解し、特級試薬硫酸 40 mL を徐々に加える。
- ・ドライアイス
- ・液体窒素

(c) 操作

市販のベンゼン合成装置を用いた場合の NIST シュウ酸による標準試料の作製法を述べる。自作のベンゼン合成装置を用いる場合は、NIST シュウ酸を湿式あるいは乾式分解して得られる炭酸カルシウム試料からベンゼンを合成するとよい。

酸分解フラスコを用いて NIST シュウ酸を分解し、二酸化炭素を生成させ、これを捕集する。NIST シュウ酸の測定は、 ^{14}C 濃度が標定されていることから測定器の校正用線源として用い、ベンゼン合成操作及び測定までの一連の操作は相互汚染の無いよう慎重に行う。

- (1) NIST シュウ酸約 24 g を酸分解フラスコに入れ、純水 225 mL とかくはん子を入れてスターラーでかくはんし、溶解する。
- (2) 酸分解フラスコに、硫酸 15 mL をかき混ぜながら加える。
- (3) 500 mL コニカルビーカーに過マンガン酸カリウム 18 g を取り、純水 300 mL を加えたのち、硫酸 7.5 mL をよくかき混ぜながら加える。
- (4) 調製した硫酸－過マンガン酸カリウム混液を酸分解フラスコ用の分液漏斗に移す。
- (5) 酸分解フラスコと分液漏斗を組立て、ベンゼン合成装置本体(図 5-8 参照)のジョイント-1 に接続する。
- (6) トラップ-1(T-1)をドライアイス－アルコールで、トラップ-2(T-2)、-3(T-3)を液体窒素で冷却する。
- (7) 酸分解フラスコ内にある空気を排気するため、バルブ(V-17)を開き、次にバルブ(V-14)を「赤」の方向にした後、バルブ(V-1)を開いてゲージ(G-1)が-25 "Hg になるまで真空排気し

- バルブ(V-1)を閉じる。
- (8) 1～2分程度たったら、バルブ(V-14)を「青」の方向にした後、バルブ(V-17)を閉じる。
- (9) スターラーのスイッチを入れシュウ酸溶液をかくはんしながらバルブ(V-1)を開ける。
- (10) 硫酸－過マンガン酸カリウム混液をフラスコに少量ずつ滴下し、シュウ酸を分解して二酸化炭素を発生させ、ゲージ(G-1)が-15 mmHg程度になったら、バルブ(V-2)、(V-3)、(V-4)、(V-5)、(V-6)、(V-8)を開けて二酸化炭素を捕集する。
- (11) 操作(10)でゲージ(G-1)が-20 mmHgまで圧力が下がったら(V-2)を閉じ、再びゲージ(G-1)が-10～-5 mmHgまで圧力が上昇するのを待つ。
- (12) ゲージ(G-1)が-10～-5 mmHgまで上昇したらバルブ(V-2)を開けて二酸化炭素を捕集する。
この操作は、シュウ酸が全て分解し二酸化炭素の発生がなくなるまで繰り返す。
- (13) シュウ酸溶液の色が透明から褐色に変化して二酸化炭素の発生が止まったら、バルブ(V-2)、(V-9)を開けて、溶液中に溶け込んでいる二酸化炭素も捕集する。
- (14) バルブ(V-1)、(V-2)、(V-9)を閉じたのち、酸分解フラスコをベンゼン合成装置から取り外す。
- (15) ゲージ(G-1)の圧力変化を注意しながら、液体窒素を取り外し、バルブ(V-9)を開けて真空排気する。
- (16) バルブ(V-5)、(V-9)を閉じ、バルブ(V-11)、(V-12)、(V-13)を順次開けてストレージタンクに二酸化炭素を貯める。
- (17) トラップの二酸化炭素が全て気化したら、バルブ(V-12)、(V-13)を閉じた後、マイクロトラップを液体窒素で冷却し、トラップ-1(T-1)、-2(T-2)にある二酸化炭素を全て集める。
バルブ(V-11)を閉じたのち、バルブ(V-12)、(V-13)を開き、マイクロトラップの液体窒素を取り外してストレージタンクに入れる。

以降の操作は5.3.2.2 操作(a) 試料の分解を参照のこと。

5.2.3 乾式分解法

シュウ酸の乾式分解装置を図5-4に示す。

(a) 装置

- ・試料燃焼装置(可動式管状炉、図5-4参照)：1式

(b) 器具

- ・石英製二重管式燃焼管：1式
外管 900 mm×40 mmφ、内管 400 mm×30 mmφ
- ・石英ウール

- ・ウォルター式ガス洗浄瓶：容量 500 mL 2 本
- ・ガラスフィルター式ガス洗浄瓶：容量 250 mL 1 本
- ・連結用シリコン樹脂チューブ：2 m

(c) 試薬

- ・NIST シュウ酸二水和物 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- ・酸化銅(助燃剤)：250 g 程度
- ・アンモニア水(1+1)：特級試薬アンモニア水 1 容と純水(脱気済み) 1 容を混合する。
- ・酸素ガス(純度 99.7 %以上)
- ・窒素ガス(純度 99.999 %)

(d) 操作(図 5-4 参照)

- (1) NIST シュウ酸 12 g を二重管の内管にはかり取り、その両端に石英ウールを詰める。シュウ酸は内管内部にまんべんなく配置する。
- (2) 二重管の外管(左端)に酸化銅を詰める。その両端に石英ウールを詰める。
- (3) 2 本のガス洗浄瓶にアンモニア水(1+1)を各々 500 mL ずつ入れる。
- (4) 図 5-4 のように装置を組み立てる。
- (5) 外管に酸素を 50 mL/分で流す。
- (6) 内管に窒素を 40 mL/分で流す。
- (7) 第二燃焼炉を 650 °C に昇温する。
- (8) 内管に酸素を 40 mL/分で流す。
- (9) 第一燃焼炉を燃焼管の右端に置き、400 °C に昇温する。
- (10) 第一燃焼炉を 15 分間ごとに 1 cm ずつ左へ移動させ、シュウ酸を燃焼する。
このとき主生成物の二酸化炭素と共に、副生成物として一酸化炭素が生成される。一酸化炭素は助燃剤(酸化銅)により完全に酸化されて二酸化炭素になり、アンモニア水中に捕集される。
- (11) 分解が終了したら、酸素及び窒素の供給を止める。
- (12) ガス洗浄瓶中のアンモニア水(1+1)をビーカーに移し、加熱して塩化カルシウムと反応させ、炭酸カルシウムとする。
- (13) 炭酸カルシウム沈殿をろ別乾燥後、重量を測定して回収率(通常 95 %以上)を計算する。アルミラミネート袋に入れ密封し、デシケーター中に保存する。
以降の操作は 5.3.1.2 (二酸化炭素吸収法の場合 5.4.1) を参照のこと。

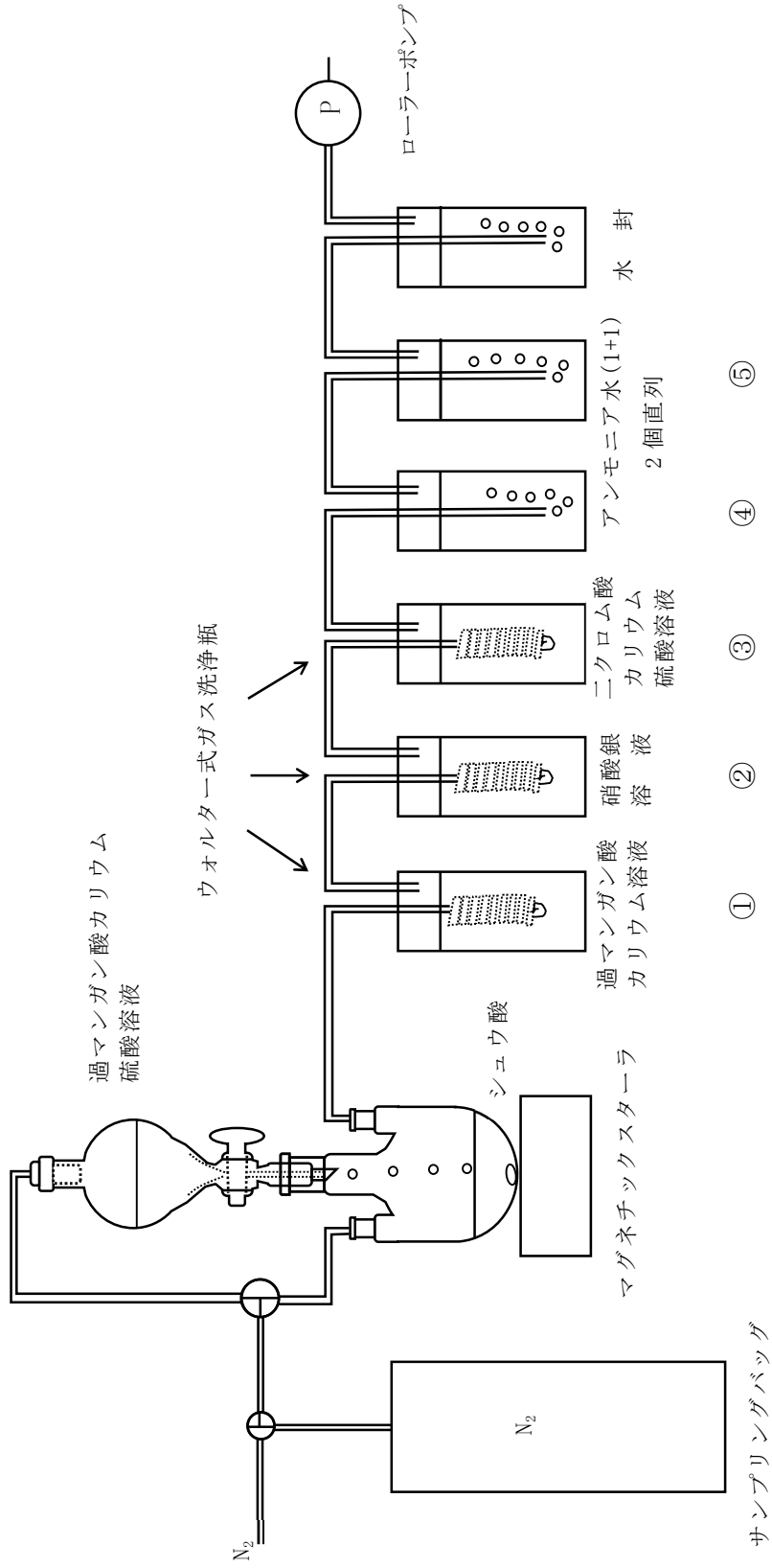


図5-3 シュウ酸酸化二酸化炭素捕集装置

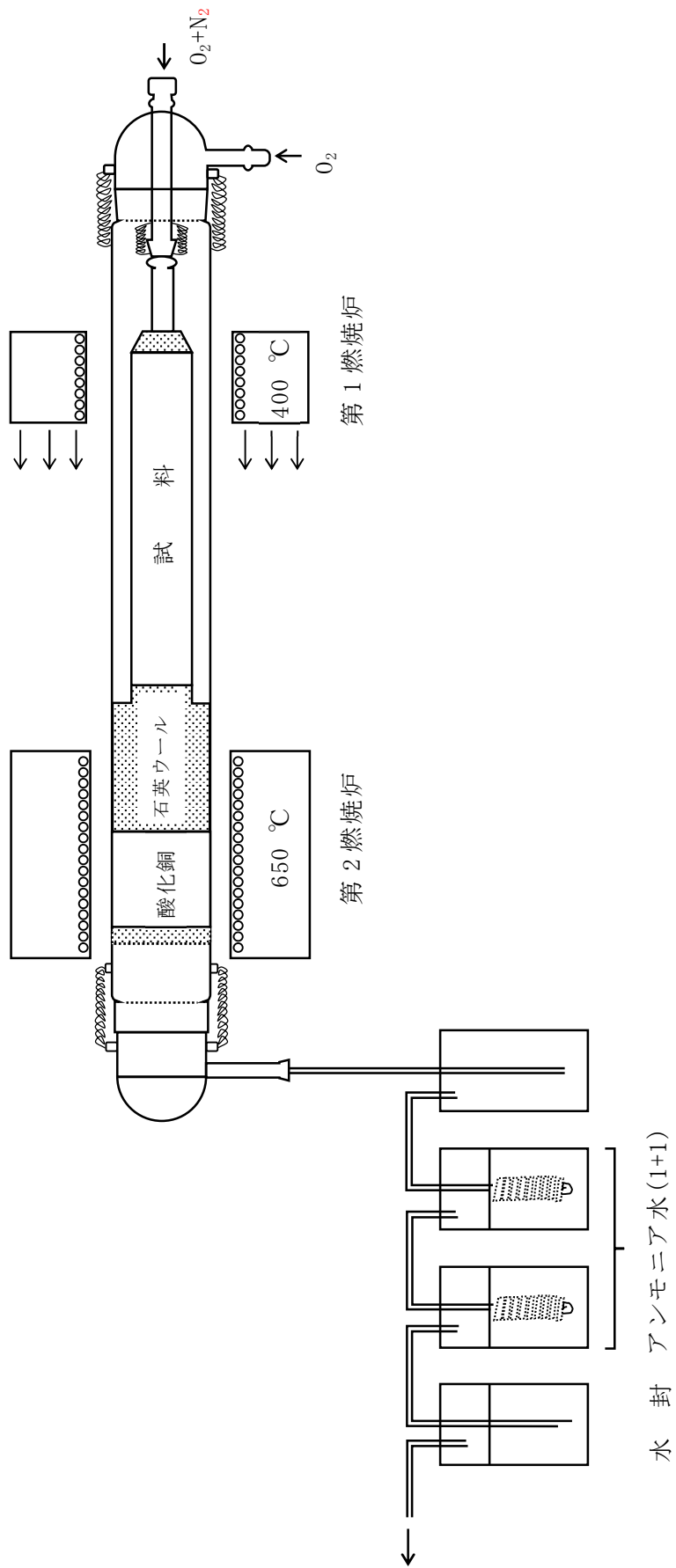


図5-4 シュウ酸の乾式分解装置

5.3 ベンゼン合成法による液体シンチレーション測定法

二酸化炭素から単位重量当たりの炭素量が最も多いベンゼンを合成してからシンチレータ溶液と混合し、測定する方法である。

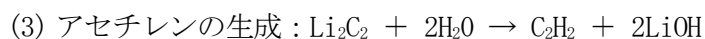
第1、2、3及び4章の方法で調製した炭酸カルシウムから、二酸化炭素を発生させ、ベンゼンを合成し、シンチレータと混合して測定試料とする。ベンゼンを合成するまでの過程は、一般に次に示すとおりである。(図 5-5 参照)



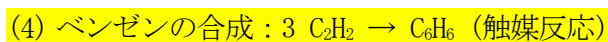
酸を用いて二酸化炭素を発生させる。



二酸化炭素と金属リチウムの反応で炭化リチウムを生成する。



純水を少しずつ注ぎながらアセチレンガスの発生を行う。



アセチレンの三重合によるベンゼンの合成を行う。

図 5-6 に示すベンゼン合成装置(自作例)を用いて、炭酸カルシウムからベンゼンを合成する場合、分析所要日数は1試料あたり約2日である。

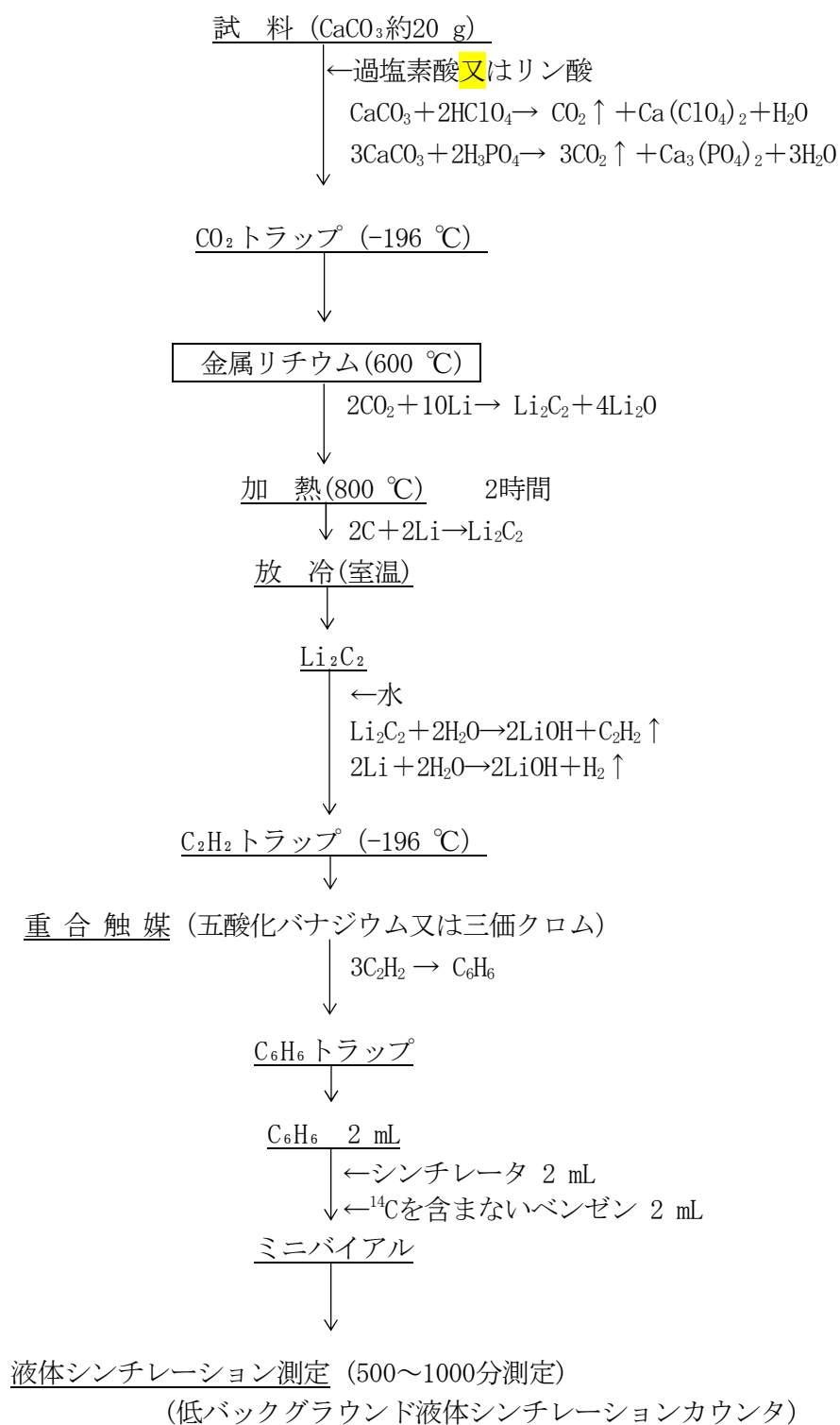


図5-5 ベンゼン合成工程図

5.3.1 自作したベンゼン合成装置を使用した場合の操作

5.3.1.1 試薬、器具及び装置

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

(a) 装置

- ・ベンゼン合成装置：1 式(図 5-6、5-7 参照)
- ・電気炉：1 台

(b) 器具

- ・真空デシケーター：金属リチウム保管用
- ・デュワー瓶：容量 500 mL 5 本
- ・ジャッキ：5 個
- ・スターラー：1 式

(c) 試薬

- ・過塩素酸^{*53}：過塩素酸(60 %)
- ・エタノール^{*54}：エタノール
- ・石英ウール^{*54} (もしくはシールテープ)
- ・液体窒素：1 試料あたり 10 L 程度を必要とする。
- ・ベンゼン重合用触媒：五酸化バナジウム触媒^{*54, *55, *56}
(または三価クロムアルミナペレット)
- ・金属リチウム^{*57}：ホイール状またはロッド状のもので、純度 99.8 %以上のものを用いる^{*58}。

なお、オイル漬けの金属リチウムは炭素の汚染のおそれがあるため使用し

^{*53} 消防法で危険物第 6 類 (酸化性液体) に分類される。火気、日光の直射は避ける、可燃物との貯蔵を避ける、貯蔵容器は耐酸性のものとし、密封すること等の注意が必要である。

^{*54} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質 (作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの) : ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント (リスクの低減対策等) が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*55} 特定化学物質障害予防規則の第二類物質 (がん等の慢性・遅発性障害を引き起こす物質) : ガス、蒸気または粉じんの発散源対策として局所排気装置等の設置をする必要がある。

^{*56} 毒物及び劇物取締法の対象物質 (急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの) : 貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*57} 消防法で危険物第 3 類 (自然発火性物質及び禁水性物質) に分類される。発火しやすいため、空気中に放置しないこと。酸化剤から離し、密閉容器に保管すること。運搬の際には収納した容器が著しく摩擦又は動揺を起こさないように注意すること。また、激しい反応と火災の発生の危険があるため、水と接触させないこと。

^{*58} 使用する金属リチウムは、通常真空デシケーター中に保管するが、長期にわたる保存は困難である。アルミニウム製の袋にアルゴンガスで封入されたものが市販されており、分析に使用する量ごとにこれを使用するとよい。

ないこと。

- ・純水：1～2 L(使用直前に脱気する)
- ・氷：約 1 cm³角 (低圧反応槽冷却用)
- ・真空グリース：シリコン及びハロゲン不使用のもの

5.3.1.2 操作

工程が長いので、(g) 炭化リチウムの生成までを1日目、(l) アセチレンの重合によるベンゼンの合成までを2日目、(m) ベンゼンの焼き出しを3日目に分割して作業を実施してもよい。分割する場合、その日の作業がすべて終了したら、バルブ X、Y、C、J、A を除く残りのバルブをすべて開けて真空排気を実施した後、バルブ 0 以外のすべてのバルブを閉じる。その後、(o) 真空ポンプの停止を実施する。翌日はトラップ N を取り付け、(a) 真空ラインの漏れ確認及び真空排気操作を実施後、前日の続きの工程から操作を再開する。

(a) 真空ラインの漏れ確認及び真空排気操作

- (1) 真空ライン中の液体窒素トラップ N を液体窒素で冷却する^{*59}。
- (2) 真空ポンプ(油回転ポンプ)を始動する。
- (3) 真空ライン中の全てのバルブが閉じていることを確認した後、バルブ 0 を開ける。ラインの真空度(真空漏れの有無)を確認するため、ポンプに近い方のバルブから開ける。
- (4) バルブ M, Q, R を順次開ける。
- (5) バルブ B を開け、ピラニ真空計で真空度が 1 Pa^{*60}以下を目安^{*61}に真空排気する。
- (6) バルブ L を開け、ピラニ真空計で真空度が 1 Pa 以下を目安に真空排気する。
- (7) バルブ I を開け、ピラニ真空計で真空度が 1 Pa 以下を目安に真空排気する。
- (8) バルブ H を開け、ピラニ真空計で真空度が 1 Pa 以下を目安に真空排気する。
- (9) トラップ L のバルブ S 及び T を開け、同様に真空度を確認する。
- (10) トラップ I のバルブ V 及び W を開け、同様に真空度を確認する。
- (11) トラップ D 及び E の各バルブを開け、同様に真空度を確認する。なお、トラップ D はあらかじめ重量を測定しておく。
- (12) ガス溜め(6 L)のバルブ P を開け、同様に真空度を確認する。

^{*59} トラップ N は真空ポンプに使用されている油の真空ライン内への拡散防止と、ライン内の水分のポンプへの進入防止の 2 つを目的として配置されている。操作中はトラップ N が常に十分な量の液体窒素で冷却されているように注意する。

^{*60} 分析法で多く用いられている圧力の単位は、主に Torr(mmHg)であるが、国際単位系(SI)で用いられる Pa(パスカル)との関係を以下に示す。

1 Torr=1 mmHg=1.333×10² Pa

^{*61} 真空度は十分に真空引きを行った結果到達する目安の値である。

- (13) バルブ X、Y、C、J、A、P を除く残りのバルブ（下側のライン）を全て開き、真空度が 1 Pa 以下を目安に真空排気する。
- (14) バルブ F を開け、マンオメータ（デジタル方式が使いやすい）の読みを、ゼロ調整つまみにより、0.0 kPa（小数点以下 1 桁まで表示される）に調整する。
- (15) 真空ライン中のバルブ 0 以外の全てのバルブを一旦閉じる。この時、真空ポンプに対して遠いバルブから順次閉める。

(b) 寒剤の準備

- (1) 液体窒素－エタノール寒剤（-70 °C 以下）をデュワー瓶中に調製する。

(c) 触媒の活性化

- (1) 重合触媒を活性化する^{*62, *63}。

五酸化バナジウム触媒 120 g を磁製皿に入れ、温度 500 °C の電気炉で 4 時間以上加熱する。電気炉は密閉式の物ではなく、炉内の空気（酸素）が常に交換されるような通気孔の付いているものが良い。密閉式のものをを用いた場合は、試料交換口のドアを少し開けて加熱すると良い。

(d) 試料（炭酸カルシウム）の分解

- (1) 試料（炭酸カルシウム）22 g 程度^{*64}を試料分解装置の反応容器（300～500 mL）に入れる。このとき容器の壁にはできるだけ付着しないように、容器の底部分に入れるとよい。
- (2) かくはん子を入れ、さらに脱気水約 10 mL を加えて試料を全体的に湿らせる。これは過塩素酸を滴下する際の試料容器壁への飛散を防ぐためである。
- (3) 過塩素酸^{*65}を分解に必要な量^{*66}だけ、滴下漏斗に入れる。
- (4) 滴下漏斗の上部コックの接合部分に真空グリースを塗り、漏れの無いことを確認する。
- (5) スターラー本体を反応容器下部にセットする。
- (6) 石英ウール（もしくは軽く丸めたシールテープ）をバルブ J と反応容器の接合部分に詰め、反応容器を真空ラインの所定の位置にセットする^{*67}。

^{*62} 触媒はアルミナ担体の表面に五酸化バナジウムを付着させ活性化させたもの、また市販されている触媒を、使用直前に活性化したものを用いる。

^{*63} このとき触媒の色は黒褐色から黄緑に変化する。加熱の目的は、不純物の除去及び触媒の活性化である。特に水分が吸着していると反応性が悪くなる。

^{*64} 系内を負圧に保ち試料の損失を防ぐために、ガス溜めに拡散させた時の圧力が大気圧を超えない程度の供試量とする。

^{*65} 二酸化炭素を発生させるために用いる酸として、過塩素酸またはリン酸が用いられる。この際、あまり急激に酸を注ぐと泡が発生して、試料粉末と共に反応容器に充満し溢れだす。進行状態を見ながら容器を揺り動かす等をして、試料にまんべんなく酸が行き渡るようにゆっくり注ぐのがよい。

^{*66} 炭酸カルシウム 25 g を分解するには 55 mL の 60 % 過塩素酸があれば十分である。

^{*67} 過塩素酸の泡がラインの中に飛び散らないようにするためである。

- (7) 滴下漏斗を反応容器にセットする。
- (8) 真空ラインの全てのバルブが閉じていることを確認した後、バルブ M、L 及び J を開け、反応容器中を約 3 分間真空排気する。
- (9) バルブ L を閉じる^{*68}。
- (10) トラップ K を液体窒素で冷却する。
- (11) 滴下漏斗のコックを開け、過塩素酸を少しずつ滴下し、試料を分解する。ここで発生する気体は二酸化炭素と水蒸気である。
- (12) トラップ K に二酸化炭素が付着するのを確認する。
- (13) 分解反応がおさまるのを待ち、再度、過塩素酸を少しずつ滴下する。ある程度滴下した後、スターラーを回転させながら同様の操作を繰り返し、試料を全て分解する。
- (14) 分解終了後、バルブ J を閉じる。
- (15) 滴下漏斗の上部コックを開け、反応容器内を大気圧にする。
- (16) 反応容器部分は取り外し、洗浄した後、乾燥する。

(e) 二酸化炭素の精製

- (1) バルブ B、F、S、Q、R 及び E を開け、トラップ L から上部ラインを通してトラップ E までを、真空度が 1 Pa 以下になるまで真空排気する。
- (2) トラップ L を液体窒素-エタノール寒剤で冷却する。(水分除去用)
- (3) バルブ B 及び F 以外の (1) で開けたバルブ (S、Q、R 及び E) を閉じる^{*69}。
- (4) トラップ K にセットしてある液体窒素のデュワー瓶を少し持ち上げ(液体窒素液面を上げる)、バルブ L を少し開け、真空排気^{*70}する。
- (5) バルブ B^{*71}、L 及び M を閉じる。
- (6) トラップ E を液体窒素で冷却する。
- (7) バルブ T、S、Q、R 及び E を開ける。
- (8) トラップ K をドライヤーの冷風で穏やかに加温し、二酸化炭素を徐々に気化させる。
- (9) 二酸化炭素が気化し、圧力が 5 kPa 程度まで上昇する。この時、トラップ E 内部に二酸化炭素が付着して、白くくもることを確認する。付着が認められない場合、ライン内圧力が異常に上昇する^{*72}ので、再度トラップ K を液体窒素で冷却し、バルブ等の再点検を行う。

^{*68} 分解反応中はこのバルブは閉じたままにしておく。開けておくと二酸化炭素が逃げてしまう。

^{*69} バルブ B 及び F は圧力を常時確認する必要があるので開けておく。

^{*70} 液体窒素で冷却しても固体にならないガスは二酸化炭素ではないので、不純物として排気除去する。

^{*71} 気化した二酸化炭素の圧力でピラニ真空計の測定範囲を超えてしまい機器が破損するのを防ぐため、ここでバルブ B を閉める。以降、圧力の確認はデジタルマノメータで行うため、F は絶対に閉めてはいけない。

^{*72} 加温はデジタルマノメータを確認しながら行う。圧力が上昇し続ける場合、何らかの原因によりトラップ E に CO₂ が捕集されていない可能性が高い。大気圧を超えると破裂の可能性が高まるので、安全のため、30 kPa を超えても圧力上昇が止まらない場合、加温をやめてトラップ K を液体窒素で冷却して圧力を下げる。

- (10) トラップ L の内側に氷の状態の水がトラップされているのを確認する。
- (11) トラップ K 内の二酸化炭素が気化するにつれて、**上昇していたデジタルマノメータ**の指示値が下がり始める。この時、二酸化炭素はトラップ E に移動しており、トラップ K の内管部分に若干水分が残るが、無理に加温を続けてはならない。
- (12) バルブ S、T を閉じて、**液体窒素－エタノール寒剤**を外す。
- (13) 真空度が安定するまで、液体窒素による二酸化炭素の捕集を継続し、全ての二酸化炭素をトラップ E に捕集する。
- (14) バルブ E^{*73}、R 及び Q を閉じる。

(f) 二酸化炭素の回収率測定(回収率を求める場合には以下の操作を行う)

A 系の体積の測定(一度求めておけば**試料からのベンゼン合成**を都度実施する必要はない。)

- (1) トラップ E の体積を正確に求める。トラップ E の**風袋重量を測定後、内部に純水を満たし、重量を測定する。水の重量 1 g を 1 mL とし内容積を計算する。(例 188 g = 188 mL)**
- (2) 使用するサンプリングバッグに窒素ガスを満たし、バルブ A にセットする。
- (3) 真空ライン内部を十分真空排気し、デジタルマノメータの指示値が 0.0 **kPa**であることを確認する。
- (4) バルブ O 以外の全てのバルブを閉じる。
- (5) バルブ E、R、Q 及び F(デジタルマノメータ)を開ける。
- (6) バルブ A をゆっくり開け、サンプリングバッグ内の窒素ガスを上部ラインを通して、トラップ E まで拡散させる。このときのデジタルマノメータの指示値(差圧)を確認する。(例 **10.1 kPa**)
- (7) バルブ A 及び E を閉じる。
- (8) バルブ M を開け、再び上部ラインを真空排気する。デジタルマノメータの指示値が再び 0.0 **kPa**になるのを確認する。
- (9) バルブ Q を閉じ、バルブ P を開ける。
- (10) バルブ E を開け、窒素ガスをガス溜めまで拡散させ、そのときのデジタルマノメータの指示値を記録する。(例 **2.79 kPa**)
- (11) ボイルの法則(**圧力×体積＝一定**)により、窒素ガスを拡散させた部分(トラップ E からガス溜め P まで)の体積を求める。

$$\text{例 } 188 \text{ mL} \times 10^{-3} \times \mathbf{10.1 \text{ kPa} / 2.79 \text{ kPa}} \doteq 6.81 \text{ L}$$

^{*73} 捕集した二酸化炭素が気化するとトラップ E 内部の圧力が上昇し、破裂のおそれがある。液体窒素による冷却を継続すること。

B 二酸化炭素の収量の計算

- (1) バルブ M、H 及び Q が閉じていることを確認する。
- (2) バルブ R、P を開ける。
- (3) バルブ B を閉じ、バルブ F を開け、マンオメータの指示値が 0.0 kPa であることを確認する。
バルブ E を開け、トラップ E の液体窒素トラップを外す。
- (4) トラップ E をドライヤーの冷風^{*74}で加温し、バルブ H から上部ラインを通して、A(11) で求めたガス溜め及びバルブ Q までの体積既知の部分に二酸化炭素を拡散させる。
- (5) デジタルマンオメータの指示値を確認する。最初は 0.0 kPa であった値が、二酸化炭素の気化と共に、しだいに圧力が上昇してくる。(例 7.23 kPa 程度)
- (6) トラップ E に何も残らないことを確認する。トラップ E の下部に水滴が残った場合、水分の除去が不十分なので、(e) 二酸化炭素の精製を再度実施する。
- (7) トラップ E をドライヤーの冷風で冷却する。温度による膨張で、内圧が上昇するのを防止する。
- (8) 温度計で室温を確認する。(例 24.3 °C)
- (9) 最終的なデジタルマンオメータの指示値を確認する。(例 7.23 kPa 程度)
- (10) 気体の状態方程式($PV = nRT$)から、二酸化炭素の収量を計算する。ここで、気体定数 R は $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L/mol/K}$ である。
- (11) 炭酸カルシウムから二酸化炭素に変換した際の炭素の回収率(通常 90 %以上)を計算する。
- (12) 再度トラップ E を液体窒素で冷却し、二酸化炭素を捕集する。しだいにデジタルマンオメータの指示値が初期値(0.0 kPa)に近づくのを確認する^{*75}。

(g) 炭化リチウムの生成

耐圧性の金属容器に金属リチウムを入れ真空にした後、容器の底をバーナー等で加熱して二酸化炭素と少しずつ反応させ、炭化リチウムを生成する。

- (1) 実験用手袋(ポリエチレン製使い捨て手袋等)をする。
- (2) 真空デシケーターから金属リチウム(ホイール状またはロッド状)を取り出す。
- (3) 反応式から所要量(炭酸カルシウム 10 g に対し、リチウム 3.8 g 必要)を切り取り、低压反応槽の底部に入れる。(計算値より 10 %程度多めに用いる。)
- (4) 低压反応槽に蓋をし、真空ラインと接続する。圧力計を取り付ける。

^{*74} 温風でもよいが、急激な二酸化炭素の気化による圧力の急上昇に十分注意して操作すること。また、急激に加温するとドライアイスのかげらが飛散し、管の細い部分に詰まってしまう場合がある。詰まった場所によっては局部的に圧力が高まることもあるので、よく確認しながら作業を進めること。

^{*75} 30 分程度かかる。

- (5) バルブ E を閉じる。トラップ E の液体窒素での冷却はそのまま続ける。
- (6) バルブ P を閉じる。
- (7) バルブ B、F、M、Q、R、Y 及び X を順次開け、上部ラインから反応槽内を真空排気する。真空ポンプに近い方から小刻みに真空引きするとよい。
- (8) 真空度が上がるのを待つ。この過程は 30 分から 1 時間程度かかる。
- (9) ピラニ真空計の指示値が 8 Pa 以下になるのを確認する。
- (10) 低圧反応槽に冷却水を流す。
- (11) ガスバーナーで、低圧反応槽底部を加熱する^{*76}。
- (12) 金属リチウムがとけ出すのを確認する^{*77}。低圧反応槽を軽く揺らし、とけた金属リチウムを底面全体に行き渡らせる。
- (13) バルブ R を閉じる。
- (14) ピラニ真空計の指示値が 8 Pa 以下になっているのを確認し、バルブ B を閉じる。バルブ F(デジタルマノメータ)は開けたままにする。
- (15) バルブ E を開け、トラップ E の液体窒素を外す。ドライヤーの冷風又は温風^{*78}でトラップ E を加温し、二酸化炭素を気化させ金属リチウムと反応させる。金属リチウムの表面が黒く変色する^{*79}。
(12)～(15)の操作は、できるだけすみやかに行う。
- (16) マノメータの指示値がしだいに上昇するのを確認する^{*80}。
- (17) デジタルマノメータの指示値が、0.0 kPa 程度になる^{*81}(反応の終点)まで待つ。
- (18) 反応終了後、バルブ X を閉じる。
- (19) バルブ Y を閉じる。
- (20) 反応槽はさらに 1 時間以上ガスバーナーによる加熱(800 °C)を継続^{*82}する。金属リチウム

^{*76} 熱し始め、金属リチウム表面の脱ガスにより、一時的に真空度が悪くなる。この反応は発熱反応のため初期の段階は容器の底の灼熱状態を見ながら 600 °C 程度に止め、反応が自発的に進行し始めた後、容器内の圧力を監視しながら二酸化炭素と徐々に反応させる。

^{*77} 融ける瞬間に圧力が最大(真空度が最も悪くなる)となり、その後圧力は急激に減少し(真空度が回復する)、1.33 Pa 程度を示す。加熱し過ぎると、リチウムが蒸気となり、反応槽上部のガラス窓を傷めることがあるので注意する。

^{*78} 温風で加温する場合、急激な二酸化炭素の気化による圧力の急上昇に十分注意して操作すること。冷風温風どちらの場合でも、トラップ E の壁面からはがれたドライアイスのかげらが飛散して、管の細い部分に詰まってしまう場合がある。詰まった場所によっては局所的に圧力が高まることもあるので、デジタルマノメータをよく確認しながら作業を進めること。

^{*79} 全ての二酸化炭素を流し込んだ後、約 800 °C で 30 分以上強熱し、反応を完結させる。生成反応後、反応容器の底を水で冷し室温まで冷却する。炭化リチウム(Li₂C₂)の生成を 95%以上の収率で行うことができる。

^{*80} 最初に二酸化炭素が気化するため、圧力が 40 kPa～55 kPa 程度まで上がるが、反応が進むにつれて圧力が減少する。

^{*81} 加熱しているため 0.0 kPa まで指示値が戻らないこともある。圧力表示が一定の値で安定していれば反応は終了している。

^{*82} 加熱している間に(23)以降の真空排気を並行して実施しても構わない。

表面が、炭化リチウムの生成が進み、灰色に変化していることを確認する。

- (21) 1時間以上経過した後、ガスバーナーによる加熱を止める。
- (22) 低圧反応槽をドライヤーの冷風で冷却し、室温に戻す。
- (23) バルブ X、Y、C、J、A、P を除く全てのバルブを開け、ライン内を真空排気する。
- (24) バルブ P^{*83} を開け、同様に真空排気する。
- (25) 真空排気終了後、すべてのバルブを閉める。

(h) 触媒の準備

- (1) 真空ラインのバルブを全部閉じる。
- (2) 電気炉(500 °C)で加熱処理した触媒 120 g 程度を、熱いうちに触媒カラム C に移し入れる。
このとき、触媒の色は黄緑色をしている。
- (3) 触媒カラム C を真空ラインに接続する。
- (4) バルブ M、Q、R、F、C を順次ゆっくり開け、上部ラインから触媒カラム C を真空排気する。
- (5) デジタルマノメータで真空度が十分に下がっているのを確認した後、バルブ B を開け、ピラニ真空計の指示値が 0.667 Pa 以下になるまで真空排気を続ける。
- (6) バルブ C を閉じる。
- (7) 触媒カラム C を氷水で冷却する。

(i) アセチレンの生成

- (1) 炭化リチウムの入った低圧反応槽を氷水で冷却する。
- (2) バルブ M、S、T、V、W、H 及び F が閉じていれば開け、真空排気する。
- (3) バルブ Q、R が開いていれば閉じる。(上部ラインは使用しない。)
- (4) トラップ I、G を液体窒素-エタノール寒剤で冷却する。(水分除去用)
- (5) トラップ K、L を液体窒素で冷却する。(アセチレン捕集用)
- (6) 低圧反応槽に水タンクをセットし、脱気した水^{*84} 1~1.5 L を入れる。
- (7) バルブ B、C、L、I が閉じていることを確認する。
- (8) バルブ S を閉じる。
- (9) バルブ X 及び Y を開ける。
- (10) 水タンクの注入バルブ Z を少し開け、反応槽内に水を少しずつ加え、アセチレンを発生さ

^{*83} P からつながる 3 L のガス溜めは容量が大きく、すぐに真空引きを始めてしまうと時間がかかる。先に他の部分を真空引きし、系全体の圧力を十分下げた後に P を開けることで真空引きにかかる時間を短縮できるため、このような手順となっている。

^{*84} アセチレンガスの発生は、純水を少しずつ注ぎながら行うが、用いる水は二酸化炭素を含まないように煮沸させるとよい。また、トリチウムを含まない水を用いるのが理想的であるが、トリチウムの最大β線エネルギーは約 18 keV と低く、最大β線エネルギー156 keV の ¹⁴C の測定では無視できる。

せる。トラップ K 及び L 内部にアセチレンが捕集されていることを確認する。アセチレン発生中は常にデジタルマンノメータで圧力を確認しておき、圧力が 55 kPa を超えるようであればバルブ S を少し開け、13 kPa よりも低圧になるようであればバルブ S を閉じる^{*85}。

- (11) 反応終了後、バルブ S を閉じて、圧力が上がらないことを確認する^{*86}。
- (12) バルブ X 及び Y を閉じる。
- (13) バルブ H、B 及び F を閉じる。
- (14) バルブ V 及び W を閉じる。
- (15) バルブ S 及び L が閉じていること、またバルブ T が開いていることを確認した後、トラップ L の液体窒素を外す。トラップ L をドライヤーの冷風で加温し、アセチレンを全てトラップ K に移動させる。
- (16) バルブ S、T を閉じる。
- (17) バルブ L を開け、真空ポンプで水素ガスを除去する。(10～15 秒)
- (18) バルブ L を閉じる。
- (19) バルブ S、L、Q、P、R、B、F、H、E 及び C が閉じていることを確認し、バルブ M を閉める。バルブ A、Y 及び X を開けて低圧反応槽内の圧力を大気圧に戻し、低圧反応槽を取り外す。取り外した低圧反応槽は洗浄する。
- (20) バルブ A、X 及び Y を閉じる。バルブ M、Q、R を開け、上部ラインを真空排気する。

(j) アセチレンの精製

- (1) バルブ S を開け、トラップ L の内部を真空排気する。
- (2) バルブ Q、R 及び E を開け、上部ラインからトラップ E までを真空排気する。
- (3) トラップ L を液体窒素-エタノールで冷却(水分除去用)し、トラップ E を液体窒素で冷却する。
- (4) バルブ M を閉じ、バルブ F(デジタルマンノメータ)を開ける。
- (5) トラップ K の液体窒素を外してドライヤーの冷風で穏やかに加温し、アセチレンをトラップ E に移動させる。アセチレンが気化し、圧力が 5 kPa 程度まで上昇する。この時、トラップ E 内部にアセチレンが付着し、白くくもることを確認する。付着が認められない場合、

^{*85} リチウムの過剰分が水と反応し、水素が発生(圧力上昇)するのでこれを真空ポンプで排気除去するためである(水素は捕集されない)。バルブを大きく開けると流速が早くなり、アセチレンガスがトラップされる前に排気されてしまう。一方で、低圧では水が蒸発しやすくなり、水蒸気が系の中へ混入しやすくなる。13～55 kPa の範囲で圧力を維持できる程度にバルブを開けておくことが望ましい。なお、圧力が急上昇して大気圧を超えそうであると判断した場合、破裂を防ぐため、バルブ S を大きく開けるとともにバルブ Z を閉じ、素早く圧力を逃がすこと。

^{*86} 低圧反応槽の中で、細かい泡(溶存していたアセチレン)が発生した後、大きな泡が発生するようになったら、それは水蒸気によるものであるため、この時点でアセチレンの発生は終了したと判断できる。水タンク内の空気が混入しないよう、水タンクに少量の水を残して反応終了とするのが望ましい。

ライン内圧力が異常に上昇する^{*87}ので、再度トラップ K を液体窒素で冷却し、バルブ等の再点検を行う。

- (6) アセチレンが全て気化した後、トラップ K の導入管内部に水分が若干量付着していることを確認する^{*88}。
- (7) アセチレンがトラップ E に捕集されるにつれ、デジタルマノメータの指示値が下がり始める。
- (8) バルブ S 及び T を閉じる。
- (9) デジタルマノメータの指示値が十分に下がったらバルブ B を開ける。ピラニ真空計の指示値がこれ以上下がらなくなるまで(1.33 Pa 以下が目安)待つ。
- (10) バルブ M を少し開け(10~15 秒)、上部ラインを通して水素を排出する。
- (11) バルブ E を閉じる^{*89}。
- (12) バルブ M を開け、バルブ E 手前までの上部ラインを真空排気する。

(k) アセチレンの回収率測定(回収率を求める場合には以下の操作を行う)

- (1) バルブ Q を閉じる。
- (2) バルブ P を開ける。
- (3) バルブ B(ピラニ真空計)を閉じる。バルブ F(デジタルマノメータ)が開いていること、デジタルマノメータの指示値が 0.0 mmHg であることを確認する。
- (4) バルブ E を開け、トラップ E の液体窒素トラップを外す。
- (5) トラップ E をドライヤーの冷風で加温し、バルブ H から上部ラインを通して、ガス溜め及びバルブ Q までの部分(体積既知)にアセチレンを拡散させる。
- (6) 温度計で室温を確認する。(例 24.3 °C) デジタルマノメータの指示値を確認する^{*90}。
- (7) 気体の状態方程式($PV=nRT$)から、アセチレンの収量を計算する。ここで、気体定数 R は $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L/mol/K}$ である。二酸化炭素からアセチレンに変換する際の回収率(通常 80 %以上)を計算する。
- (8) 再度トラップ E を液体窒素で冷却し、アセチレンを捕集する。

^{*87} 加温はデジタルマノメータを確認しながら行う。大気圧を超えると破裂の可能性が高まるので、安全のため、20 kPa を超えても圧力上昇が止まらない場合、加温をやめてトラップ K を液体窒素で冷却して圧力を下げる。

^{*88} 白色の固体アセチレンがなくなったことを確認する。トラップ K 導入管内には、アセチレン精製の際にともに捕集された水滴が付着して残るので、これをアセチレンと誤認しないように注意する。

^{*89} 捕集した二酸化炭素が気化するとトラップ E 内部の圧力が上昇し、破裂のおそれがある。液体窒素による冷却を継続すること

^{*90} 最初 0.0 mmHg であった値が、アセチレンの気化と共に、しだいに圧力が上昇してくる。

(例 263.4 mmHg (35117 Pa))

$\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$ とすることで分子数が 1/2 となるため、二酸化炭素を同じ空間に拡散させた場合に比べ、圧力は約 1/2 になる。

しだいにデジタルマノメータの指示値が初期値(0.0 mmHg)に近づくのを確認する。(この過程は 30 分程度かかる。)

(9) バルブ B を開けて、ピラニ真空計の指示値を確認した後、安定になる(1.33 Pa 以下が目安)まで液体窒素によるアセチレンの回収を継続する。

(10) バルブ E を閉じる^{*91}。

(1) アセチレンの重合によるベンゼンの合成

(1) バルブ H が閉じていることを確認した後、バルブ R を閉じる。

(2) バルブ E、C を開ける。

(3) バルブ B(ピラニ真空計)を閉じる。バルブ F(デジタルマノメータ)が開いていなければ開ける。

(4) 触媒カラム C を氷で冷却しながら、トラップ E の液体窒素トラップを外し、ドライヤーの冷風で加温する^{*92}。

(5) アセチレンの気化に伴って触媒の色が褐色に変化するのを確認する。

(6) 触媒中での重合反応が進むにつれて、デジタルマノメータの指示値が下がるのを確認する。指示値が大気圧を超えてしまいそうな場合、適宜トラップ E を液体窒素で冷やす。

(7) デジタルマノメータの指示値が 3~5 mmHg(400~667 Pa)程度になったら、触媒カラム C を液体窒素で冷却し、アセチレンガスを全て触媒中に引き込む。

デジタルマノメータの指示値が 0.0 mmHg 程度を示すことを確認したらバルブ B を開ける。

(8) ピラニ真空計の指示値が十分に下がるまで、液体窒素での冷却を続ける。(13 Pa 程度が目安)

(9) バルブ C を閉じ、液体窒素を外した後、2 時間以上放置する。(長時間放置するほど反応が進む)

(10) バルブ H、L 及び S が閉まっていることを確認して、トラップ L、K、I 及び G を取り外して洗浄し、乾燥する。

(11) 取り外したトラップを再び真空ラインにセットした後、バルブ X、Y、C、J、A、P を除く全てのバルブを開け、ライン内を真空排気する。

^{*91} 捕集した二酸化炭素が気化するとトラップ E 内部の圧力が上昇し、破裂のおそれがある。液体窒素による冷却を継続すること

^{*92} アセチレンの三量化反応は、初めアセチレンの圧力を少し高めにすることが必要である。最初の 30 分間はかなり急速に反応が進行するが、後は徐々にしか進まない。ただし、トラップ E を温風で加温するとアセチレンが急速に気化して圧力の急上昇が起こり、トラップ E が破裂する可能性があるため原則として冷風での加温としている。温風で加温する場合、デジタルマノメータの指示値を見ながら極めて慎重に操作すること。重合反応は発熱反応なので、触媒の入ったカラムを氷冷することも反応を早め、収率を高めるために有効である。使用する触媒の量はベンゼン 1 g 当り約 2 g 必要である。この場合の化学収率は 85 % 以上であり、三量化の際の同位体効果は無視し得る。

(12) バルブ P を開け、同様に真空排気する。

(13) ピラニ真空計で真空度が 0.667 Pa 以下であることを確認した後、バルブ O、M 以外の全てのバルブを閉める。

(m) ベンゼンの焼き出し

(1) バルブ M が開いていない場合開ける。

(2) バルブ Q、R 及びトラップ D のバルブを開け、上部ラインから系内を真空排気する。

(3) バルブ B を開け、ピラニ真空計で真空度が十分に上がっていることを確認する。

(4) バルブ R を閉じる。

(5) トラップ D を液体窒素で冷却する。

(6) バルブ B を閉じる。バルブ D、C を開ける。

(7) 触媒カラム C を、マントルヒータで包んで加熱(100~200 °C)する。

(8) ベンゼンがトラップ D 内部に付着してくるのを確認し、2~3 時間位加熱を継続する。

(9) ドライヤーで触媒カラム C の上部を加熱し、バルブ C を閉じる。

(10) トラップ D のバルブを閉じ、液体窒素を外す。

(11) トラップ D をそのまま放置し、凍っているベンゼンが自然に溶解するのを待つ。

(12) トラップ D を真空ラインから外して、重量を測定する。

(13) トラップ D の風袋重量を差し引いて、回収されたベンゼンの重量を求め、保存用ガラスバイアルに移し入れる。ベンゼン重量から回収率(通常 80 %以上)を計算する。

(14) 合成したベンゼンは冷凍して保存する。

(n) 低圧反応槽の空焼き

(1) 洗浄した低圧反応槽は反応槽内部の相互汚染を除くため、ふたを外した状態で冷却水を流しながら、ガスバーナーで 1~2 時間空焼きする。

(2) 室温まで放冷した後、合成装置に接続し、上部ラインを通して真空排気を行うことが望ましい。

(o) 真空ポンプの停止

(1) バルブ O 以外のすべてのバルブが閉じていることを確認し、真空ポンプを停止させる。

(2) バルブ M が閉じていることを確認し、リークバルブをゆっくり開ける。真空ラインには大気を入れてはならない。これは大気中の水蒸気が入ってしまうためである。

(3) 液体窒素トラップ N を外して洗浄し、乾燥させる。

(4) 液体窒素トラップ N が乾燥したら合成装置に取り付け、バルブ O を閉める。これは真空ラ

イン中へ油が入ることを防ぐためである。

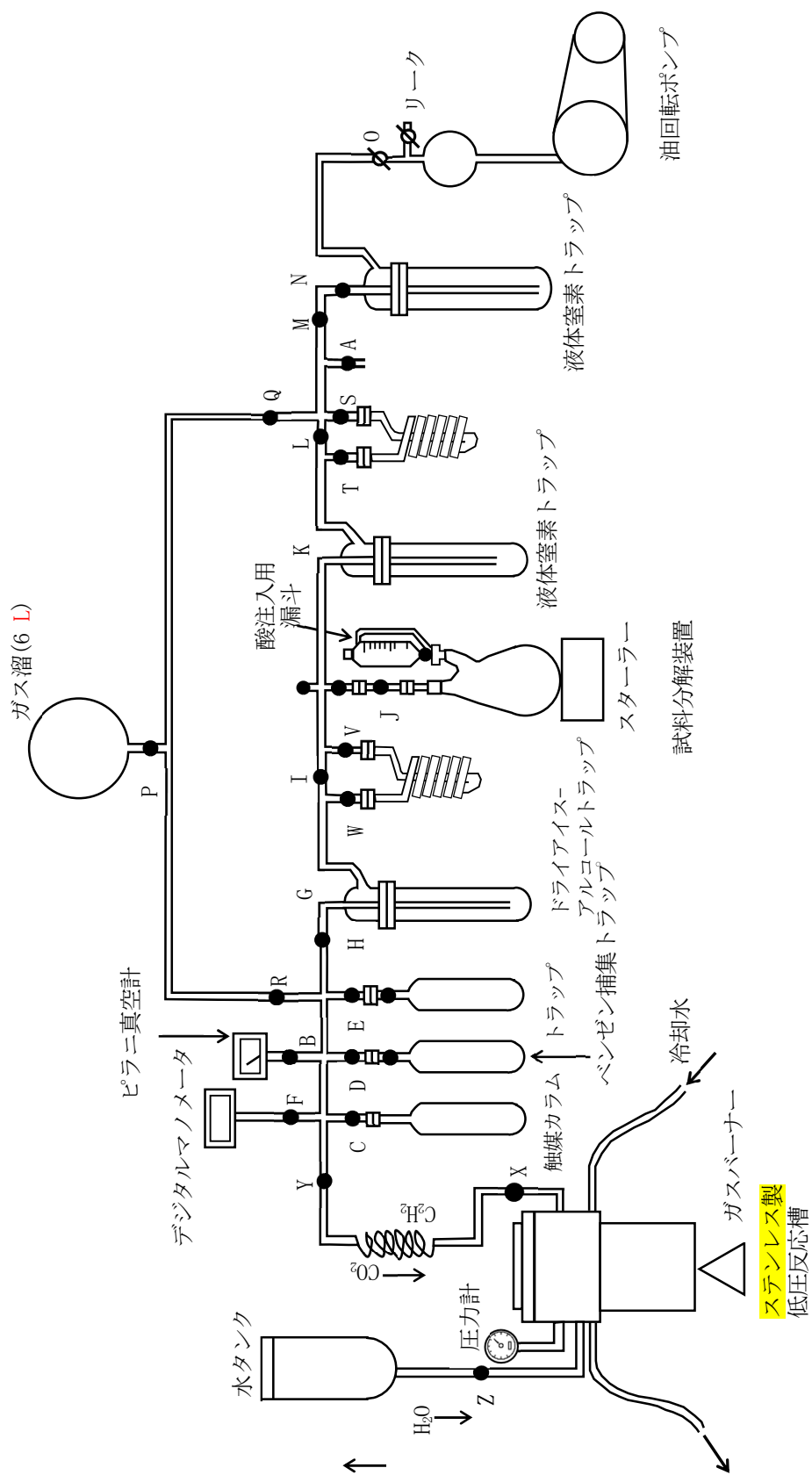


図5-6 ベンゼン合成装置 (自作例)

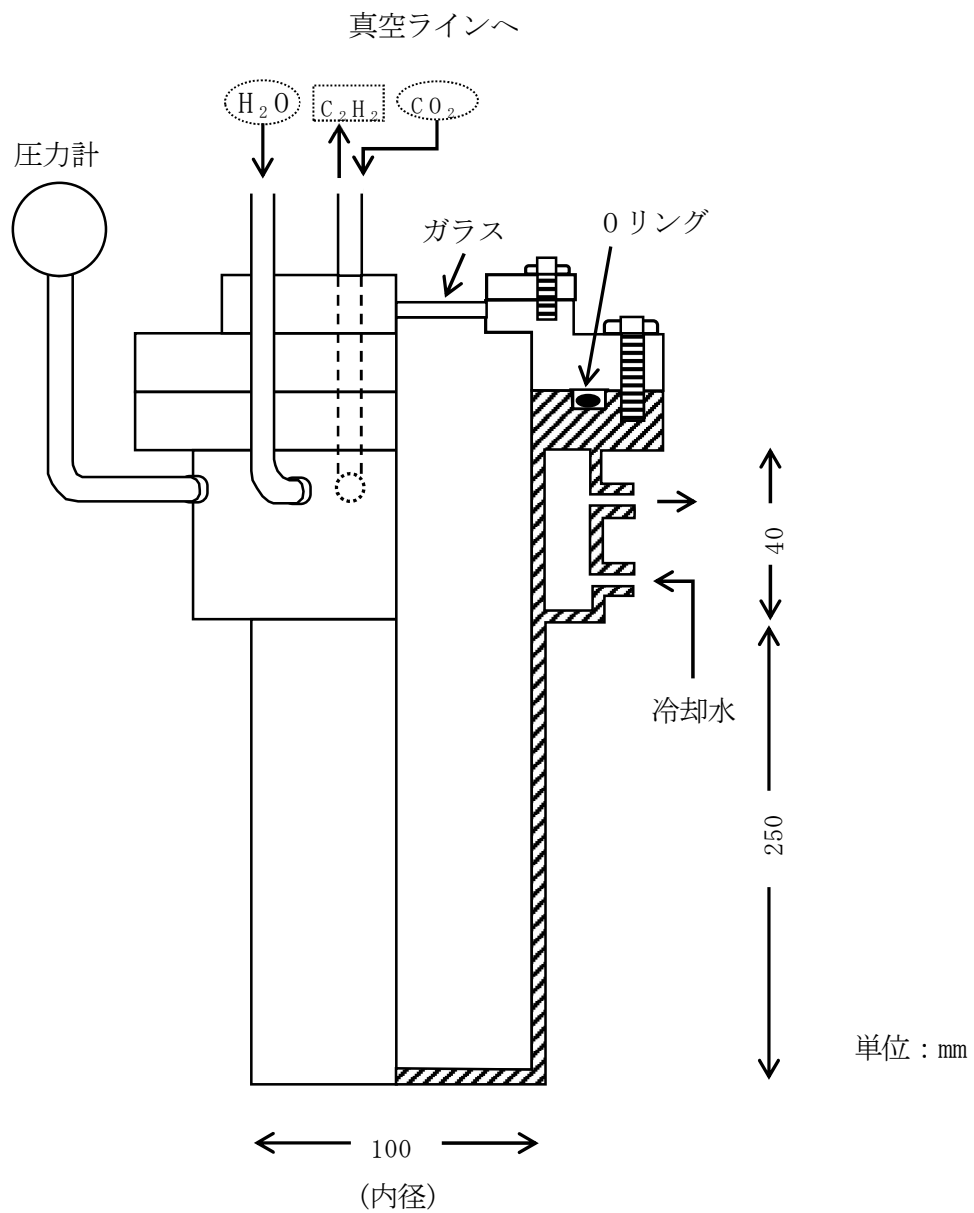


図5-7 ステンレス製低圧反応槽

5.3.2 市販ベンゼン合成装置を使用した場合の操作

現在市販されているベンゼン合成装置を用いた場合も、図 5-5 に示した流れでベンゼン合成を行うことができる。なお、本操作手順は図 5-8 に示すベンゼン合成装置のバルブ操作を示したもので、同様なシステムにのみ適用可能なものである。

炭酸カルシウムから以下の方法で二酸化炭素を発生させ、測定用試料としてベンゼンを合成する。

5.3.2.1 試薬、器具及び装置

(a) 装置

ベンゼン合成装置(図 5-8 参照)

(b) 試薬

- ・金属リチウム^{*93}
- ・五酸化リン
- ・アスカライト^{*94, *95}
- ・ドライアイス
- ・液体窒素
- ・触媒(三価クロムアルミナペレット)

5.3.2.2 操作

(a) 試料の分解

- (1) 炭酸カルシウム 40 g を図 5-9 に示す酸分解フラスコに取り、純水 300 mL とかくはん子を入れる。
- (2) 分液漏斗にリン酸(1+1) 200 mL を入れ、酸分解フラスコを組立て、図 5-8 に示すベンゼン合成装置のジョイント-1 に接続する。
- (3) トラップ-1(T-1)をドライアイス-アルコールで、トラップ-2(T-2)、トラップ-3(T-3)を液体窒素で冷却する。
- (4) 酸分解フラスコ内にある空気を排気するため、バルブ(V-17)を開き、次にバルブ(V-14)を

^{*93} 消防法で危険物第3類(可燃性固体)に分類される。可燃物との貯蔵を避ける等の注意が必要である。

^{*94} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質(作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの):ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント(リスクの低減対策等)が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*95} 毒物及び劇物取締法の対象物質(急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの):貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

赤方向にしたのち、バルブ(V-1)を開いてゲージ(G-1)が -25 mmHg になるまで真空排気を行い、バルブ(V-1)を閉じる。

- (5) 1~2分程度たったら、バルブ(V-17)を閉じる。
- (6) スターラーのスイッチを入れ、炭酸カルシウムと純水をよくかくはんさせ、バルブ(V-1)を開ける。
- (7) 分液漏斗のバルブを調整してフラスコにリン酸を少量ずつ滴下し、炭酸カルシウムを分解して二酸化炭素を発生させ、ゲージ(G-1)が -15 mmHg 程度になったらバルブ(V-2)、(V-3)、(V-4)、(V-5)、(V-6)、(V-8)を開けて発生した二酸化炭素を捕集する。
- (8) ゲージ(G-1)が -20 mmHg まで圧力が下がったら、バルブ(V-2)を閉じる。ゲージ(G-1)が -10 ~ -5 mmHg まで上昇したらバルブ(V-2)を開けて二酸化炭素を捕集し、ゲージ(G-1)、(G-2)が同じ圧力になったらバルブ(V-2)を閉じ、ゲージ(G-1)の圧力の上昇を待つ。この操作は、炭酸カルシウムが完全に分解し二酸化炭素の発生が無くなるまで繰り返し捕集する。
- (9) 炭酸カルシウムが分解し色が透明になったらリン酸による分解は終了するが、バルブ(V-2)、(V-9)を開けて溶液中に溶け込んでいる二酸化炭素も全て捕集する。
- (10) バルブ(V-1)、(V-2)、(V-9)を閉じた後、酸分解フラスコをベンゼン合成装置から取り外す。
- (11) トラップ-2(T-2)、-3(T-3)に液体窒素を補充した後、ゲージ(G-1)の圧力変化を注意しながら液体窒素を取り外し、バルブ(V-9)を開けて真空排気する。
- (12) バルブ(V-5)、(V-9)を閉じ、バルブ(V-11)、(V-12)、(V-13)を順次開けストレージタンクに二酸化炭素を貯める。
- (13) トラップの二酸化炭素が全て気化したら、バルブ(V-12)、(V-13)を閉じたのち、マイクロトラップを液体窒素で冷却し、トラップ-1(T-1)、-2(T-2)にある二酸化炭素を全て集める。
- (14) バルブ(V-11)を閉じた後、バルブ(V-12)、(V-13)を開き、マイクロトラップの液体窒素を取り外してストレージタンクに入れる。

(b) ベンゼンの合成

- (1) 各トラップ及び反応チェンバ内の空気を排気し、完全に乾燥させる。
- (2) 排気バルブを閉じ、各部の漏れのないことを各ゲージにより確認する。
- (3) 反応チェンバのリークバルブを開けて反応チェンバを取り外し、これに手早く金属リチウム(金属リチウムの使用量は、二酸化炭素 10 L に対し約 18 g)を入れて反応チェンバを装置に戻した後、バルブ(V-15)、(V-17)を開けて反応チェンバ内の空気を真空排気すると共に、装置に密着固定する。
- (4) 反応チェンバを冷却するための冷却水を循環させる。
- (5) 反応チェンバ加熱用の電気炉をセットし、真空排気しながら反応チェンバの温度を 800 °C

まで上げ金属リチウムが底一面に均一に広がるようにする。なお、金属リチウムは 450 °C 位から溶融し始める。

- (6) 次に、反応チェンバの温度を 620 °C まで下げる。
- (7) バルブ (V-15)、(V-17) を閉じ、バルブ (V-14) を「青」線の方向に合わせる。
- (8) ゆっくりとバルブ (V-15) を開け、反応チェンバに二酸化炭素を入れ溶融金属リチウムと反応させて炭化リチウムを生成させる。
- (9) 二酸化炭素とリチウムが全て反応し、ゲージ (G-3)、(G-4)、(G-6) が -30 "Hg になったらバルブ (V-14) を「赤」線の方向に切替え、バルブ (V-17) を開けて真空排気する。また、反応チェンバの温度を 800 °C まで昇温させ、1 時間この状態を保持する。
- (10) 電気炉を反応チェンバから外し、バルブ (V-15)、(V-17) を閉じて、反応チェンバの温度を室温まで下げる。
- (11) アセチレン精製カラムに、乾燥剤としての五酸化リンと二酸化炭素吸収剤であるアスカライトを半分ずつ詰めて、セットする。
- (12) バルブ (V-4)、(V-5) を閉じた後、バルブ (V-19) を開け精製カラムを軽く減圧する。次に、バルブ (V-5)、(V-9) を開け、ライン内を真空排気する。
- (13) アセチレンを捕集するための各バルブの状態を確認する。
バルブ閉: (V-1)、(V-2)、(V-4)、(V-7)、(V-9)、(V-10)、(V-11)、(V-12)、(V-17)、
(V-22)
バルブ開: (V-3)、(V-5)、(V-6)、(V-8)、(V-13)、(V-18)、(V-19)
- (14) 反応チェンバの温度が十分下がったら、トラップ-1 (T-1) をドライアイス-アルコールでトラップ-2 (T-2)、-3 (T-3) を液体窒素で冷却する。
- (15) バルブ (V-15) を開け、バルブ (V-14) を「赤」線の方向に切り替える。
- (16) ゲージ (G-1) またはゲージ (G-6) の指示を注意しながらバルブ (V-16) を **ごく** ゆっくりと開け、炭化リチウムに純水を滴下しアセチレンを生成させる。
- (17) ゲージ (G-1) が -15 "Hg まで上昇したらバルブ (V-2) を開け、ゲージ (G-1) とゲージ (G-2) の指示が同程度になったらバルブ (V-2) を閉じ、アセチレンを捕集する。
- (18) ゲージ (G-1) が -15 "Hg まで上昇する間にバルブ (V-9) を開け、アセチレンと同時に生成する水素ガスを排気する。
- (19) 操作 (17)、(18) を繰り返してアセチレンを捕集し、炭化リチウムが純水と全て反応し終わったら、バルブ (V-16) を閉じた後、バルブ (V-2) 及びバルブ (V-9) を開け、反応チェンバ内を真空引きして溶液中に溶けているアセチレンも捕集する。
- (20) バルブ (V-5) を閉じた後、ゲージ (G-5) の指示を注意しながらトラップの液体窒素を取り外し、バルブ (V-9) を開けて真空排気する。

- (21) バルブ(V-9)を閉じたのち、バルブ(V-11)、(V-13)を開け、トラップに捕集したアセチレンをストレージタンクに貯める。
- (22) トラップに捕集されたアセチレンが全て気化したら、バルブ(V-13)を閉じた後、マイクロトラップを液体窒素で冷却し、トラップ及びライン内にあるアセチレンを全て集める。
- (23) バルブ(V-11)を閉じた後、バルブ(V-13)を開けマイクロトラップの液体窒素を取り外す。
- (24) バルブ(V-6)、(V-8)を閉じたのち、バルブ(V-11)、(V-7)を開け、ストレージタンクにあるアセチレンを触媒カラムに入れ、重合反応によりベンゼンを合成する。触媒は、70 mL程度の量をカラムに入れ、あらかじめ真空排気を行いながらカラムごと 400 °Cで3時間以上乾燥させておく。
- (25) 重合反応が始まったら、カラムを水で冷やす。
- (26) ゲージ(G-4)が-20 °Hg まで下がったらカラムの冷却を止め、一晩放置して完全にアセチレンをベンゼンに重合させる。
- (27) 一晩が経過したら、バルブ(V-9)を開けてトラップ-3(T-3)を真空引きする。
- (28) バルブ(V-9)、(V-11)を閉じた後、トラップ-3(T-3)をドライアイス-アルコールで冷却する。
- (29) バルブ(V-7)、(V-8)を開けた後、ゲージ(G-5)の指示値を確認しながらバルブ(V-9)を開けて、ゲージ(G-5)の指示が少しずつ変化する程度に排気し、触媒カラムの温度を 100 °Cに加熱する。なお、この操作は2~3時間かけて行い、触媒中にあるベンゼンを追い出し捕集する。
- (30) 操作(29)が終了したら、バルブ(V-7)、(V-8)、(V-9)を閉じて触媒カラムから取り外す。
- (31) トラップ-3 からドライアイス-アルコールを取り外し、室温に戻して凍結しているベンゼンを溶かす。

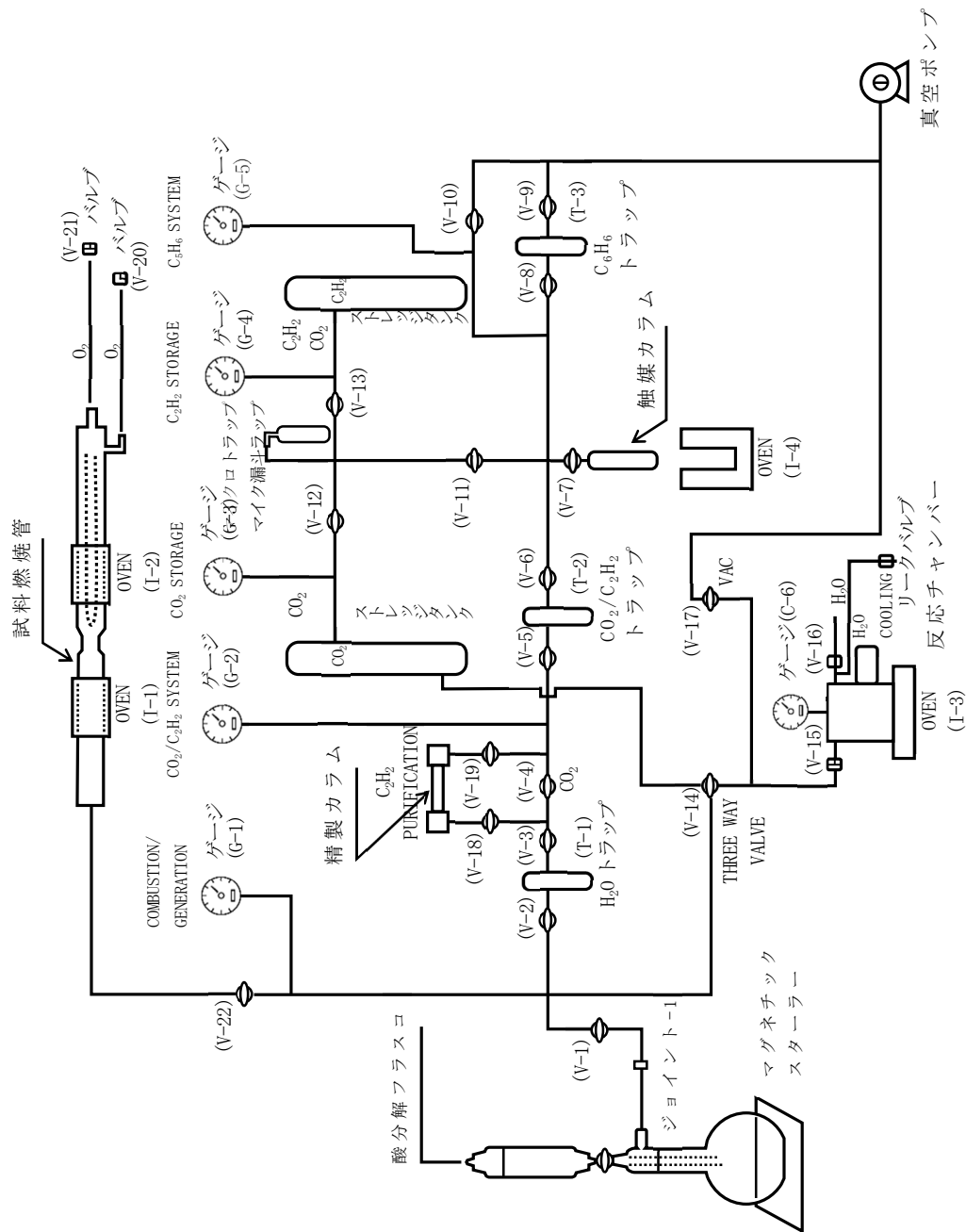


図5-8 ベンゼン合成装置 (系統図)
(市販品)

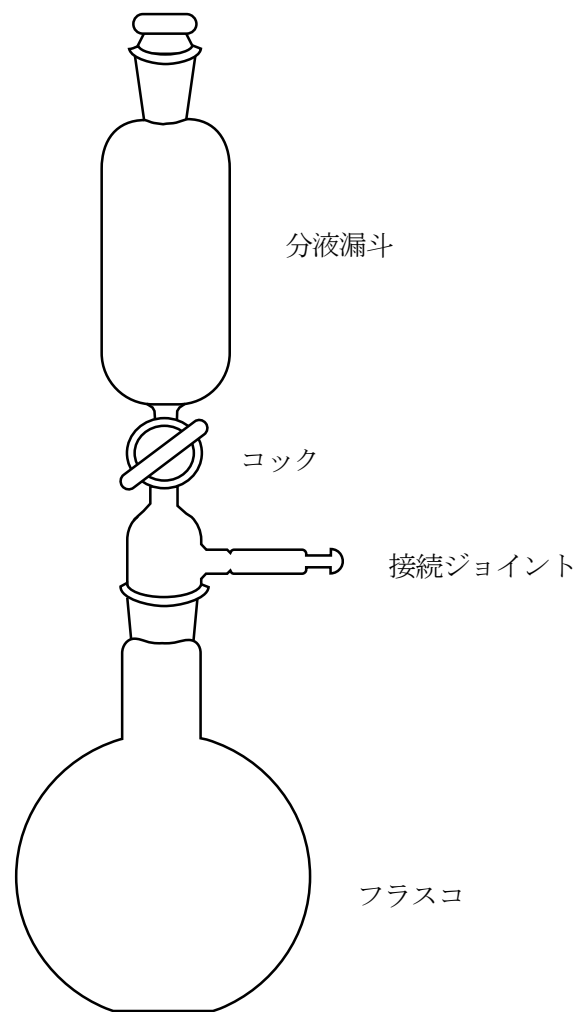


図 5-9 酸分解フラスコ

5.3.3 測定

^{14}C 測定用チャンネルの LLD、ULD の設定はあらかじめ比較的強い線源及びブランク試料で FOM (Figure of Merit:性能指数) を測定しておき、最も FOM の高いエネルギー領域に設定するのが望ましい。環境試料のような微弱放射能を測定する場合、計数誤差をできるだけ小さくするような測定条件とすることが望ましく、その目安として FOM が用いられる。FOM は計数効率を E (%)、バックグラウンド計数率を B (cpm) とすると、 $\text{FOM} = E^2 / B$ で定義され、この値を最大にする測定条件を用いるとよい。

計数効率決定は、NIST シュウ酸、試料、大理石から調製した測定試料 (ブランク試料) の計 3 試料を 1 セットとして 50 分測定を繰り返し行い、少なくとも 10 回、500 分以上の計数時間を確保する。計数値が少ない場合には長時間測定を行い、測定精度を高くする。

ベンゼン試料のクエンチングは時間と共にほとんど変化しないので、このようにして求められた計数効率は、測定条件に特段の変化がない限り、引き続き使用することができる。

5.3.3.1 試薬、器具及び装置

(a) 装置

- ・低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタ

(b) 器具

- ・天秤 (秤量最小読み取り 0.0001 g)
- ・ミニバイアル：市販の容量 7 mL の低カリウムガラス製のものを^{*96}用いる。
- ・バイアルホルダー：市販の容量 20 mL の低カリウムガラス製バイアルの広口タイプのものを用いる。

(c) 試薬

- ・液体シンチレータ溶液 (ブチル-PBD の 5 w/v% のトルエン溶液)

蛍光剤 2-(4-ビフェニル)-5-tert-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジアゾール (ブチル-

^{*96} 測定バイアルの容量は、試料量によって適宜変更する。フッ素樹脂製の容器を用いても構わないが、ポリエチレン製の容器はベンゼンやシンチレータに含まれるトルエンに弱いため使用は控えた方がよい。

PBD)5 g を特級試薬トルエン^{*97, *98, *99}100 mL に溶解する。

褐色瓶（アルミホイル等を巻いて遮光した瓶でも可）に入れ、冷暗所に保存する。

5.3.3.2 測定条件の設定

(a) 測定ウィンドウの設定

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、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、このような機構を有する液体シンチレーションカウンタを用いる場合の¹⁴C 測定用チャンネルの測定ウィンドウの設定手順を示す。

- (1) 計数開始約 1 時間前に 5.2 で作製した標準試料 (0.3042(Bq/gC) 及び 5.1 で作製したブランク測定試料の計 2 試料をサンプルチェンジャにセットする。
標準試料を検出部に入れる。
- (2) ¹⁴C 測定用チャンネルで 1000 分間以上測定し、¹⁴C のスペクトルを画面上で確認する。下限ディスクリミネータ (LLD) を 10 keV 相当付近に設定し、上限ディスクリミネータ (ULD) を 20、30、…100 keV と移動させ、その都度各ウィンドウにおける計数率 S (cpm) を求める。
- (3) ブランク測定試料を検出部に入れ、同様に ¹⁴C 測定用チャンネルで 1000 分間以上測定する。下限ディスクリミネータ (LLD) を 10 keV 相当付近に設定し、上限ディスクリミネータ (ULD) を 20、30、…100 keV 相当に移動させ、その都度各ウィンドウにおける計数率 B (cpm) を求める。
- (4) 各 ULD について、5.3.4 に示す計算方法により計数効率 E を求める。
- (5) リニアグラフの横軸を ULD の目盛り、縦軸を FOM としてプロットする。
- (6) 同図より、FOM の最大値を与える ULD に設定し直す。

(b) クエンチングの指標を基にしたチャンネル比の測定

測定試料のクエンチングの程度を表す外部標準チャンネル比の測定にあたって、ウィンドウの設定に特別な操作を行わず、LLD を 80~90 チャンネル程度に設定することで自動的に測定する。測定

^{*97} 労働安全衛生法の有害物表示対象物質（作業者に危険や健康障害を生ずるおそれのあるもの）：ラベル表示や安全データシート交付、リスクアセスメント（リスクの低減対策等）が義務付けられており、これらについて作業者に周知及び教育を行う必要がある。

^{*98} 毒物及び劇物取締法の対象物質（急性毒性による健康被害が発生するおそれが高いもの）：貯蔵および陳列場所には「医薬用外毒物」「医薬用外劇物」の表示をし、盗難・紛失・漏えいなどを防ぐために必要な措置を講じる必要がある。

^{*99} 消防法で危険物第 4 類（引火性液体のうち第 1 石油類）に分類される。容器に収納するときは満杯にせず若干の空間を残す、通風、換気をよくする、火花を発生する機械器具や電気設備をしない、河川、下水溝又は海などへ流出させない等の注意が必要である。

の方法について以下に述べる。

まず、外部 γ 線源 (^{137}Cs) を測定試料の近傍に挿入し、 $\gamma + \beta$ (γ 線によるコンプトン電子スペクトルと ^{14}C による β 線スペクトルの和) のスペクトルを測定する。続いて外部 γ 線源を外して、 β 線 (^{14}C による β 線のみ) のスペクトルを測定する。

次に各チャンネルにおいて、 $\gamma + \beta$ の積算カウントから β のみの積算カウントを減算し、純粋に γ 線によるコンプトンスペクトルを得る。このスペクトルの LLD から高エネルギー領域における全面積 (全計数) をある一定の割合で内分するチャンネルを求め、このチャンネルに固有の係数を乗じて試料のクエンチングの指標値とする。

本法では、NIST シュウ酸による標準試料、未知試料及び大理石ブランク試料を調製後、短時間のうちに一組として測定するため、それらのクエンチングレベルは通常同程度である。このことを確認するためにクエンチングの指標を用いることとし、クエンチングの指標値を用いた計数効率の補正は行わない。

5.3.3.3 測定試料の調製及び測定

合成されたベンゼンは、以下の操作により測定試料として調製し、液体シンチレーションカウンタで測定を行う。

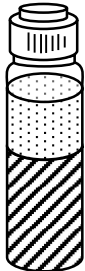
- (1) 測定用のミニバイアル (容量 7 mL) を 2 本 (試料、バックグラウンド用試料) 用意する。
- (2) バイアルの空重量を正確に秤量する。
- (3) ベンゼン合成操作で得られたベンゼン試料 A mL を、マイクロピペットを用いて正確に分取し、バイアルに入れたのちキャップをする。
- (4) ベンゼンを入れたバイアルを、正確に秤量する。
- (5) 操作 (4) が終了後、バイアルにマイクロピペットを用いてシンチレータ 2 mL を正確に加え、さらに ^{14}C を含まないベンゼン ^{100}B mL を加える。A+B は 4 mL となるようにする。確実にキャップ^{*101}してからよくかき混ぜる^{*102}。
- (6) バイアルをアルコールで湿らしたペーパーでよく拭いたのち、バイアルホルダーに入れ、測定器内に 1 晩放置する。
- (7) ブランク測定試料及び標準試料をサンプルチェンジャ上にセットする。
- (8) ^{14}C 測定用チャンネルの測定ウィンドウの設定を行う。
- (9) 1 試料ずつ交互にクエンチングの指標値の測定と ^{14}C 測定 (測定時間 50 分) を繰り返し行い、少なくとも 10 回、500 分以上の計数時間を確保する。

^{*100} 大理石等を用いて合成したベンゼン。試薬ベンゼンを使用しても良い。

^{*101} キャップの内側に 0.5 mm 厚程度のテフロン製内蓋があると、ベンゼンの蒸発損失を防ぐことができる。

^{*102} 図 5-10 参照

- (10) 測定終了後、得られたデータを用い、5.3.4または解説C.4.1.1に示す計算方法により試料中の¹⁴Cの比放射能を求める。



シンチレータ溶液	2 ml
+	
ベンゼン	4 ml
(試料ベンゼン + ¹⁴ C を含まないベンゼン)	
合計	6 ml

注) 実際の測定試料は2層分離しない

[低カリガラス]

図 5-10 ベンゼン合成法における測定試料の組成例

5.3.4 ¹⁴C濃度の計算

試料中に含まれる¹⁴Cの比放射能は、次式より求めることができる^{*103}。実際の計算例は解説Cを参照のこと。

$$C = \left(\frac{S}{t_s} - \frac{B}{t_b} \right) \times \frac{100}{E} \times \frac{1}{W_c}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{S}{t_s^2} + \frac{B}{t_b^2}} \times \frac{100}{E} \times \frac{1}{W_c}$$

ここで、

C : 試料の比放射能 (Bq/gC)

σ : 計数率に伴う計数の統計による不確かさ

S : 試料の計数値

B : バックグラウンド測定用試料の計数値

t_s : 試料の計数時間 (秒)

t_b : バックグラウンド測定用試料の計数時間 (秒)

W_c : 測定供試量 (gC)

E : 計数効率 (%)

測定供試量 W_c は以下のように計算できる。

$$W_c = W_s \times \frac{72}{78}$$

^{*103} 比放射能ではなく質量（または体積）あたりの放射能を求めたい場合、 W_c に分析に使用した試料の質量（または体積）を入れることで計算できる。

W_s : 測定に使用したベンゼンの質量(g)

また、計数効率 E は以下のように計算できる。

$$E = \left(\frac{S_{source}}{t_{source}} - \frac{B}{t_b} \right) \times \frac{1}{W_{source}} \times \frac{1}{0.3042} \times 100$$

S_{source} : NIST シュウ酸の計数値

t_{source} : NIST シュウ酸の計数時間 (秒)

W_{source} : NIST シュウ酸の測定供試量 (gC)

0.3042 : NIST シュウ酸 (SRM4990C) の 2023 年現在の比放射能^{*104, *105} (Bq/gC)

^{*104} 文中にある“2023年”は例であり、測定時点に補正する。なお、値の算出方法は解説Aを参照のこと。

^{*105} SRM4990C 以外の標準試料を使用した場合、その標準試料の比放射能値を使用すること。

5.4 二酸化炭素吸収法による液体シンチレーション測定法

大気中の二酸化炭素を、二酸化炭素吸収剤を含むシンチレータ溶液に吸収させて、液体シンチレーションカウンタにより ^{14}C を測定する方法である。

5.4.1 測定試料の調製

第2、3、4及び5章の方法で調製した炭酸カルシウムを酸と反応させて分解^{*106}し、発生する二酸化炭素を吸収液に吸収させ、測定試料を調製する。

5.4.1.1 試薬及び器具

(a) 器具

- ・ サンプリングバッグ：アルミニウムバッグ 2個
- ・ 三つ口丸底フラスコ：容量 500 mL 1個
- ・ 冷却管蛇管式：1個
- ・ 分液漏斗容量：300 mL 1個
- ・ テフロン製測定瓶：容量 100 mL 1個^{*107}
- ・ ガス洗浄瓶：容量 25 mL、250 mL 各1個
- ・ 三方コック：テフロン製 4個
- ・ ねじ式クリップ：1個
- ・ エアーポンプ(ローラーポンプ 流量 0~50 mL/分で調節可能なもの)：1式

(b) 試薬

- ・ 塩酸(1+1)：塩酸(特級)1容と純水1容を混合する。
- ・ 水酸化カルシウム溶液(飽和)：水酸化カルシウム(特級)を純水に加熱溶解し、飽和溶液としたもの。
- ・ 二酸化炭素吸収剤^{*108}：液体シンチレーションカウンタで測定するため、シンチレータ溶液とよく混合し、均一な液体となる無色透明^{*109}の液体、またはシンチレータ溶液によく溶け、溶液が無色透明となる固体のものを使用する。
- ・ メタノール：メタノール(特級)

^{*106} 試料から精製した二酸化炭素をそのまま二酸化炭素吸収材に吸収させる方法もあるが、ここでは取り扱わない。詳細は参考文献 JAEA Technology 2009-51、JAEA Technology 2016-013 等を参照のこと。

^{*107} 測定バイアルの容量は、試料量によって適宜変更する。

^{*108} 市販の二酸化炭素吸収剤としては、PerkinElmer 社製 Carbo-Sorb E 等がある。

^{*109} 着色があると測定時の計数効率低下を招く。

・トルエンベースシンチレータ：蛍光剤 2,5-ジフェニルオキサゾール(PP0)4g、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサゾール)]ベンゼン(POPOP)0.3g トルエン(特級) 1 Lに溶解する。褐色瓶^{*110}に入れ、冷暗所に保存する。

・シリカゲル：約 20 g 使用時にホットプレート上で脱水してから使用する。

・窒素ガス(純度 99.999 %)

5.4.1.2 操作

(a) 装置の準備

- 1) 二酸化炭素吸収装置全体を、図 5-11 に示すように組み立てる。
- 2) 三つ口丸底フラスコ底部に、かくはん子を入れる。
- 3) 三つ口丸底フラスコ底部に、炭酸カルシウム 8.33 g(炭素 1 g 相当)^{*111}をはかり取る。
- 4) 分液漏斗に、塩酸(1+1) 120 mL を入れる。
- 5) 分液漏斗上部の栓を外し、窒素ガスのホース口を分液漏斗内部に差し込み、ボンベからの窒素ガスを流速 300 mL/分程度で約 1 分間通して内部の空気を置換する。
- 6) サンプリングバッグ-1 の内部を、ボンベからの窒素ガスで 3 回置換した後、窒素ガスをボンベから約 3 L 入れる。三方コック(1)のサンプリングバッグ-1 側を閉じる。
- 7) 三方コック(3)のガス洗浄瓶側を閉じた後、ボンベからの窒素ガス約 3L で三つ口丸底フラスコからサンプリングバッグ-2 に至る系内を置換し、サンプリングバッグ-2 内の窒素ガス(大気を含む)をエアープンプにより排気する。この操作を 3 回繰り返すことにより、系内を窒素ガスで置換する。
- 8) 二酸化炭素捕集用第 1、第 2 ガス洗浄瓶に二酸化炭素吸収液を入れる。
- 9) ガス洗浄瓶(250 mL)水酸化カルシウム溶液(飽和)を 200 mL 入れる。これは、吸収の際の二酸化炭素のもれをチェックするためである。
- 10) 三方コック(1)の窒素ガスボンベ側を閉じ、三方コック(2)の分液漏斗側を閉じ、三方コック(3)のサンプリングバッグ-2 側を閉じる。
- 11) 第 1 ガス洗浄瓶のコックを開け、エアープンプを作動させ(流量 50 mL/分、約 2 分)、サンプリングバッグ-2 内の窒素ガスを吸引し、第 1、第 2 ガス洗浄瓶内を窒素ガスで置換する。
- 12) エアープンプを停止し、三方コック(3)の洗浄瓶側を閉じる。

(b) 試料(炭酸カルシウム)の分解操作

^{*110} 透明瓶にアルミホイル等を巻いて遮光したものでもよい。

^{*111} 炭酸カルシウムの供試量が 8.33g に足りない場合は、大理石ブランクを加えて 8.33 g とする。

- 1) 三方コック (2) のサンプリングバッグ-1 側を閉じ、冷却水を流す。
- 2) 分液漏斗のコックを開け、塩酸(1+1) 120 mL をゆっくり滴下し、炭酸カルシウムを分解する。
20 mL 程度滴下したら、スターラーでかくはんして反応を促進させる。
- 3) 発生した二酸化炭素が、サンプリングバッグ-2^{*112}の中に捕集されていることを確認する。
反応が終了したら、三方コック (3) の冷却器側を閉じる。

(c) 二酸化炭素の吸収操作

- 1) エアーポンプでゆっくり吸引し(流速 50 mL/分)、サンプリングバッグ-2 内に捕集された二酸化炭素を二酸化炭素吸収液に通す。
- 2) サンプリングバッグ-2 内の二酸化炭素がほとんど排出したら、エアーポンプを一旦停止する。
- 3) 三方コック (3) のサンプリングバッグ-2 側を閉じ、三方コック (2) を三方に全開する。三方コック (1) が窒素ボンベ側に閉じていることを確認する。
- 4) エアーポンプでゆっくり吸引し(流速 50 mL/分)、サンプリングバッグ-1 内の窒素ガスと共に系内に残留している二酸化炭素を二酸化炭素吸収液に通す^{*113}。
- 5) サンプリングバッグ-1 内の窒素ガスがほとんど排出されたら、エアーポンプを一旦停止する。
- 6) 三方コック (1) のサンプリングバッグ-1 側を閉じ、三方コック (3) のガス洗浄瓶側を閉じる。
- 7) ボンベからの窒素ガス約 2 L で、系内に残留する二酸化炭素をサンプリングバッグ-2 内に集める。
- 8) 三方コック (3) の冷却器側を閉じ、エアーポンプでゆっくり吸引し(流速 50 mL/分)、サンプリングバッグ-2 内の窒素ガス(二酸化炭素を少量含む)を二酸化炭素吸収液に通す。
- 9) サンプリングバッグ-2 内の窒素ガスを全て排出し、エアーポンプを停止する。
- 10) 第 1 ガス洗浄瓶中の吸接管をメタノール 5 mL(吸収中に生じた吸接管内部の析出物を溶解した場合はその使用量を差し引く)で洗浄^{*114}し、洗液を吸収液に合わせる。
- 11) 第 1 ガス洗浄瓶中の吸収液に、第 2 ガス洗浄瓶中の吸収液を加えた後、第 2 ガス洗浄瓶をトルエンシンチレータ 5 mL で洗浄し、洗液を吸収液に合わせ、蓋をする。
- 12) 軽く振り混ぜて析出物を溶解し、測定試料とする。

^{*112} 炭酸カルシウムと塩酸が反応すると、激しく二酸化炭素が発生するので、一旦サンプリングバッグ-2 に捕集し、後で一定速度の流速で二酸化炭素吸収液に通すためにサンプリングバッグ-2 を使用する。

^{*113} 使用する二酸化炭素吸収材によっては吸収中に生成する析出物により、吸接管の先端が詰まることがあるが、この場合一旦エアーポンプを停止させ、第 1 ガス洗浄瓶のコックを閉じた後、そのコック手前のシリコン樹脂チューブをねじ式クリップで封じて取り外し、メタノール 0.5 mL をガス洗浄瓶の吸接管内部に入れることにより析出物を溶解させることができる。

^{*114} メタノールを用いて吸収中に生じた吸接管内部の析出物を溶解した場合はその使用量を差し引く。

5.4.2 測定

5.4.2.1 試薬、器具及び装置

(a) 装置

- ・低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタ

5.4.2.2 測定条件の設定

5.3.3.2 測定条件の設定を参照のこと。

5.4.2.3 試料の測定

5.3.3.3 測定試料の調製及び測定も参照のこと。

- (1) 測定用のバイアルを用意する。測定用のバイアルはフッ素樹脂製 (100 mL) が望ましいが、低カリウムガラス製又はフッ素樹脂製 (20 mL) でもよい。
- (2) バイアルの風袋を正確に秤量する。
- (3) 前項 5.4.1 で調製した測定試料をバイアルへ移す。
- (4) 測定試料を入れたバイアルを、正確に秤量する。
- (5) バイアルをアルコールで湿らしたペーパーでよく拭いたのち、バイアルホルダーに入れ、サンプルチェンジャ上にセットする。
- (6) ブランク測定試料及び標準試料をサンプルチェンジャ上にセットする。
- (7) ^{14}C 測定用チャンネルの測定ウィンドウの設定を行う。
- (8) 1 試料ずつ交互にクエンチングの指標値の測定と ^{14}C 測定 (測定時間 50 分) を繰り返し行い、少なくとも 10 回、500 分以上の計数時間を確保する。

5.4.3 ^{14}C 濃度の計算

5.3.4 ^{14}C 濃度の計算又は解説 C.4.1.1 を参照のこと。

比放射能を算出する場合、供試量は使用した炭酸カルシウムの質量から求める。炭酸カルシウム 8.33 g が 1 gC にあたる^{*115}。

^{*115} 炭酸カルシウムの式量を 100、炭素の原子量を 12 とすると、炭酸カルシウム 1 g 中に含まれる炭素は $12/100=0.12$ g である。したがって、炭素 1 g を得るために必要な炭酸カルシウムは $1/0.12=8.33$ g となる。

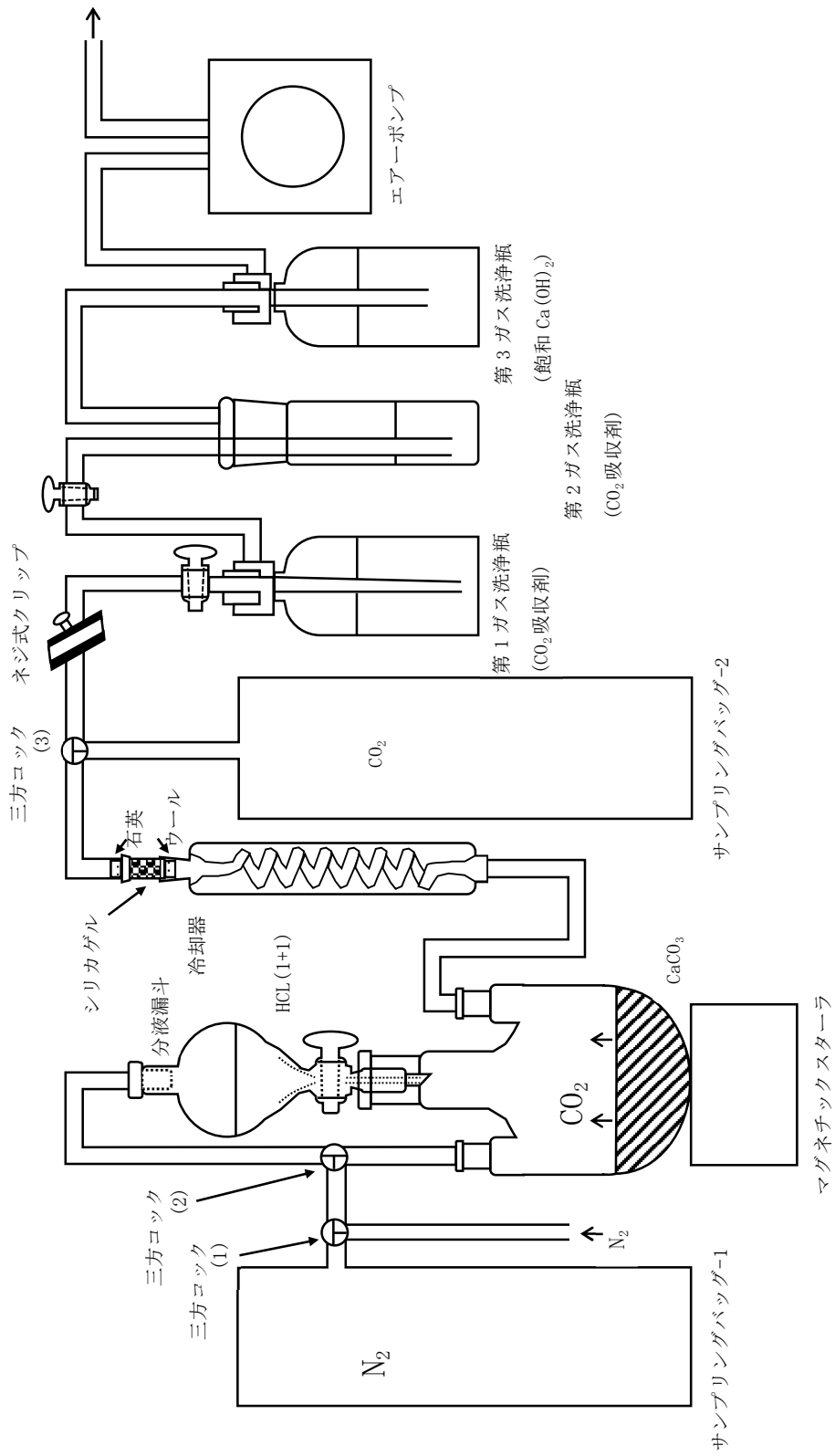


図5-11 二酸化炭素吸収装置の例

5.5 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。測定の不確かさとは『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^{*116}』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。

従来の放射性炭素分析では、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。環境試料の放射性炭素分析においては、前処理や測定機器の校正等を含めた一連の分析過程において不確かさの要因が存在しており、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、各分析機関の放射性炭素分析結果の一致/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、不確かさをより適切な値と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。

放射性炭素分析における不確かさの評価方法については解説Bを参照のこと。

5.6 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、その測定がどの程度の放射能濃度まで検出可能かの指標となる。ここで注意すべきは、試料に検出下限値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、Cooperの方法^{*117}、**本測定法**初版に記載されていたKaiserの方法^{*118,*119}、国際規格であるISO11929による評価方法^{*120}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

^{*116} JIS Z 8404-1 : 測定の不確かさ-第1部, *JIS Z 8404-1:2018* (2018)

^{*117} J.A COOPER: Factors determining the ultimate detection sensitivity of Ge (Li) gamma-ray spectrometers, *Nuclear Instruments and Methods*, 82, 273-277 (1970)

^{*118} H. Kaiser : Zum Problem der Nachweisgrenze, *Analytische Chemie*, 209, 1-18 (1965)

^{*119} 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 & Applied Chemistry*, 45, 105-123 (1976)

^{*120} 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)

定値の分布は図 5-12 のように中央値を頂点とした正規分布あるいはガウス分布といわれる分布になる。

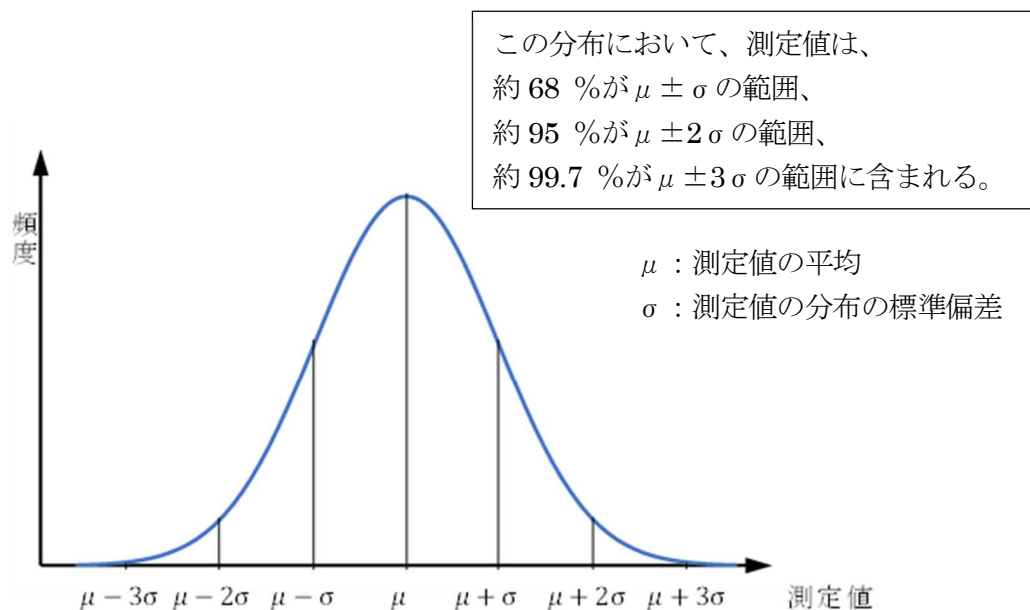


図 5-12 測定値の分布

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ことが望ましい。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た。これまで検出下限値の導出は試料の測定時間、バックグラウンドの測定時間、バックグラウンド計数率により比較的簡易に導出できる Kaiser の方法が使用されてきた。一方で、各国の計量標準の国際比較における統一の観点から、一般的な放射線測定の不確かさとそれに関連する決定しきい値及び検出下限値は ISO11929 によって規定され、評価に使用され始めている。各測定に対する検出下限値の計算方法については、ユーザーが選択することになるが、必要に応じてどの方法で評価したのかを明示する。具体的な算出方法については解説 C を参照のこと。

第 6 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。

6.1 内部精度管理

6.1.1 トレーサビリティ

放射性炭素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、NIST 等の標準試料を用いて作成した標準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よい。

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、6.1.2 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。

6.1.2 日常点検

放射性炭素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^{*121}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よいので、異なる方法で確認してもよい。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必ず残しておく。

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。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^{*122}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。計数効率の変化を確認する際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（機器の取り扱い説明書等を参照し、指示がある場合はそちらを優先すること）、変動範囲として ±3 °C 以内（同上）で管理されていることが望ましい。

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

^{*121} 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、機器の保守点検後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いか検討する。

^{*122} 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。

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 ±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。使用の都度行う使用前（使用后）点検、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（使用后）点検

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ことよい。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^{*123}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^{*124}内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よい。

・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ことよい。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よい。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。

6.2 外部精度管理

6.2.1 試験所間比較

同一の試料を用いて他の試験所（ISO/IEC 17025 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。

6.2.2 技能試験

^{*123} 校正証明書付きの分銅（OIML(JIS)規格 F2 以上）が望ましい。

^{*124} 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はあるが、初期値として、0.5 %を管理幅として設定してもよい（例えば 10 g の分銅の場合、許容基準は 9.95～10.05 g となる）

外部機関 (ISO/IEC 17043 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/IEC 17043 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 E_n スコア等がある。

解 説

解説 A NIST シュウ酸の ^{14}C 濃度

本測定法で標準試料として用いる NIST シュウ酸は、現在 SRM4990C というロットナンバーで米国 NIST から購入することができるが、この標準試料に添付されている成績書には、 ^{14}C 濃度(比放射能)に関する記載が無く、既に供給が停止されている古い標準試料 SRM4990 との放射能濃度の比(1.2933±0.0004)が記載されている。

古い標準試料 SRM4990 の ^{14}C 濃度は、文献^{*125}に公表されている値として、0.2373±0.00012 Bq/gC(1950 年における)であり、これから現在入手できる SRM4990C の ^{14}C 濃度を計算すると次のようになる。

$$A = A_0 \times R \times F$$

ここで、

A : 標準試料 SRM4990C の ^{14}C 濃度(Bq/gC、2023 年現在)

A_0 : 標準試料 SRM4990 の ^{14}C 濃度(0.2373 Bq/gC、1950 年)

R : 標準試料 SRM4990 に対する SRM4990C の ^{14}C 濃度の比 1.2933

F : 半減期補正係数(^{14}C の半減期を 5700 年として、1950 年から 2023 年^{*126}まで 73 年経過した場合)

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{(2023-1950)/5700} = 0.9912$$

この式から

$$A = 0.2373 \times 1.2933 \times 0.9912$$

$$\approx 0.3042 \text{ (Bq/gC)}$$

となる。

そのほか、国際原子力機関 (International Atomic Energy Agency : 以下 IAEA) から供給さ

^{*125} L. M. Cavallo and W. B. Mann : International reference material for contemporary carbon-14 oxalic acid RM-49, *National Bureau of Standards Report of Investigation* (1980)

^{*126} 文中にある“2023 年”は例であり、測定時点に補正する。

れている標準試料についても品質管理材料として ^{14}C の分析に使用されている^{*127, *128}。IAEA から供給されている標準試料の種類と各試料の ^{14}C 放射能に関する推奨値を下記の表に記載する。

表 A.1 品質管理材料の ^{14}C 放射能に関する推奨値

Name	Material	pMC ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$)			$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ [‰]
IAEA-C1	Carbonate	0.00	±	0.02	2.42
IAEA-C2	Carbonate	41.14	±	0.03	-8.25
IAEA-C3	Carbonate	129.41	±	0.06	-24.91
IAEA-C4	Wood	0.20 - 0.44	±	-	-23.96
IAEA-C5	Wood	23.05	±	0.02	-25.49
IAEA-C6	Sucrose	150.61	±	0.11	-10.8
IAEA-C7	Oxalic acid	49.53	±	0.12	-14.48
IAEA-C8	Oxalic acid	15.03	±	0.17	-18.31
IAEA-C9	Wood	0.12-0.21	±	-	-23.9

※ pMC から Bq/gC の換算については、付録 D を参照。

^{*127} IAEA reference sheet for quality control materials (2014)

^{*128} Rozanski, K. : Consultants' group meeting on ^{14}C reference materials for radiocarbon laboratories. 1991, *Internal Report*, IAEA, Vienna (1991)

解説 B 不確かさの評価例

環境試料中の放射性炭素測定の場合、測定対象量は測定試料中の単位供試量（質量、炭素量、体積など）当たりの放射能^{*129}、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全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現実的には不可能であり、得られた測定結果は、一連の測定の過程でどれほど厳密に測定や解析を実施したとしても、あくまでも放射能濃度の真の値の近似か推定値でしかない。すなわち、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。

放射性炭素の測定において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こし、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。

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

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。

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

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

^{*129} 炭素量当たりの場合、比放射能となる。

式(B.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 Δx_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。したがって、式(B.2)は次の式となる。

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

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(B.3)を用いて不確かさの評価を行う。

B.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。
 - 1) モデル式に基づき不確かさの要因を整理する。
 - 2) 個々の不確かさの要因について不確かさを評価する。
 - 3) 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。

- (2) 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。

1) モデル式に基づき不確かさの要因を整理する。

放射性炭素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 B.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 B.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。(表 B.1)

(3) で得られた個々の不確かさを全て合成して合成標準不確かさを求める。(4) で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 -分布とから決定され、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($k=2\sim3$)であるのか)を必ず明記する。

表 B. 1 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(%)
供試料量の不確かさ $\left(\frac{u(W)}{W}\right)$	
秤量	u_1
計数効率の不確かさ $\left(\frac{u(E)}{E}\right)$	
標準試料の不確かさ	u_2
標準試料の秤量	u_3
計数の統計による不確かさ	u_4
減衰補正の不確かさ	u_5
計数効率の不確かさ $\left(\frac{u(N)}{N}\right)$	
計数の統計による不確かさ	u_6
測定系の変動	u_7
減衰補正の不確かさ	u_8

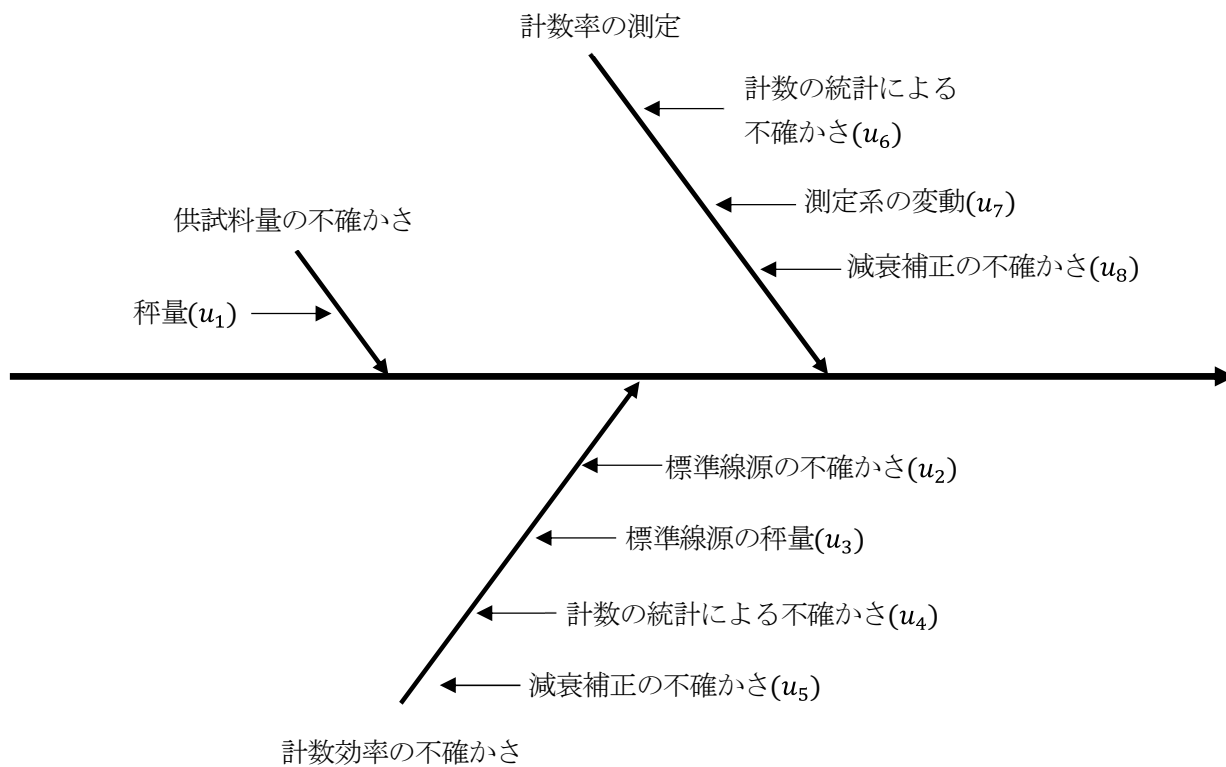


図 B.1 ^{14}C 測定における不確かさ要因図 (例)

B.2 不確かさの計算手順の例

^{14}C の比放射能 A は、次のモデル式で求められる。

$$A = \frac{N}{E \times W}$$

A : ^{14}C の比放射能

N : ^{14}C の計数率

E : ^{14}C の計数効率

W : 供試料量 (gC)

^{14}C の比放射能 A の相対合成標準不確かさは、モデル式中の各パラメータ (^{14}C の計数率 N 、 ^{14}C の計数効率 E 、供試料量 W) の相対標準不確かさを合成することで求められる。

ここで、 A の標準不確かさを $u(A)$ 、相対標準不確かさを $\frac{u(A)}{A}$ と定義し、他のパラメータも同様に定義する。

先に示した (C. 3) 式中的入力量 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ の相対標準不確かさ $\left(\frac{u(x_i)}{x_i}\right)$ をモデル式中の各パラメータに当てはめると、次のように表すことができる。

$$\frac{u(A)}{A} = \sqrt{\left(\frac{u(N)}{N}\right)^2 + \left(\frac{u(E)}{E}\right)^2 + \left(\frac{u(W)}{W}\right)^2} \quad (\text{B. 4})$$

$\frac{u(A)}{A}$ を求めるため、B. 2. 1～B. 2. 3 で供試料量 W 、 ^{14}C の計数効率 E 、 ^{14}C の計数率 N の順で相対標準不確かさをそれぞれ求め、B. 2. 4 で (B. 4) 式よりそれらを合成する。

B. 2. 1 供試料量の不確かさ $\left(\frac{u(W)}{W}\right)$

(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。

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

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。
ただし、他に重要な不確かさ要因がある場合にはそれらについても考慮する。

1) 指示値の丸め誤差による不確かさ

電子天瓶の読取限界（最小目盛）を l とすると、ゼロ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。

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

ここで、 l ：読取限界(g) w ：秤量値(g)

2) 繰り返し測定の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。

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

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

実際の運用における測定において、 n 回の繰り返しの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。

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

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。

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

4) 不確かさの合成

考慮する要素は u_1 のみであるため、 u_1 がそのまま供試料量の不確かさ $\left(\frac{u(W)}{W}\right)$ となる。

$$\left(\frac{u(W)}{W}\right) = \sqrt{(u_1)^2} = u_1 \quad (\text{B. 9})$$

【計算例】

読取限界0.0001 gの電子天瓶で1.7021 gの秤量値のとき、

$$u_{1a} = \frac{0.0001}{\sqrt{6} \times 1.7021} \times 100 = 0.0024 \%$$

繰り返し測定によって、次の表B.2の結果を得たとき、

表 B.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
測定値(g)	1.7021	1.7018	1.7017	1.7024	1.7023	1.7021	1.7024	1.7020	1.7022	1.7019

測定値の平均 : 1.702090 g

標準偏差 : 0.000242 g

$$\frac{0.000242}{1.702090} \times 100 = 0.014 \%$$

試料の秤量では通常は1回の測定値を採用するため

$$u_{1b} = \frac{0.000242}{1.702090} \times 100 \times \frac{1}{\sqrt{1}} = 0.0142 \%$$

したがって、秤量の不確かさは

$$u_1 = \sqrt{0.0024^2 + 0.0142^2} = 0.014 \%$$

よって供試料量の不確かさ $\left(\frac{u(W)}{W}\right)$ は

$$\left(\frac{u(W)}{W}\right) = \sqrt{(u_1)^2} = 0.014 \%$$

B. 2. 2 計数効率の不確かさ $\left(\frac{u(E)}{E}\right)$

放射性炭素測定においては、NIST シュウ酸酸 (SRM4990C) 等の標準試料を用いて合成したベンゼン及び大理石を用いて合成したベンゼンを測定し、試料の計数効率を計算している^{*130} (詳細は第 6 章参照)。計数効率の計算の際に考慮する不確かさを下記のように評価する。

(1) 標準線源の不確かさ (u_2)

標準試料の成績書に記載されている不確かさを用いる。

【計算例】

NIST シュウ酸 (SRM4990C) を使用したとき、

^{14}C の比放射能は 0.3053 ± 0.0015 (Bq/gC) ^{*131} であるので、

$$u_2 = \frac{0.0015}{0.3053} \times 100 = 0.51 \%$$

(2) 標準線源の秤量 (u_3)

【計算例】

読取限界 0.0001 g の電子天瓶で 1.7021 g の秤量値のとき、

$$u_{3a} = \frac{0.0001}{\sqrt{6} \times 1.7021} \times 100 = 0.0024 \%$$

繰り返し測定によって、表 B. 2 の結果を得たとき、

測定値の平均 : 1.702090 g

標準偏差 : 0.000242 g

$$\frac{0.000242}{1.702090} \times 100 = 0.014 \%$$

試料の秤量では通常は 1 回の測定値を採用するため

$$u_{3b} = \frac{0.000242}{1.702090} \times 100 \times \frac{1}{\sqrt{1}} = 0.014 \%$$

したがって、秤量の不確かさは

^{*130} クエンチング補正曲線を作成し、それを用いて試料の計数効率を求める場合の不確かさの考え方は、放射能測定法シリーズ No. 9 「トリチウム分析法」を参照のこと。

^{*131} 解説 A 参照

$$u_3 = \sqrt{0.0024^2 + 0.014^2} = 0.014 \%$$

(3) (校正及び補正に係る) 計数の統計による不確かさ (u_4)

標準試料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。放射性核種の壊変のようなランダムな現象はポアソン分布に従うため、計数の統計による不確かさは計数値の平方根で定義される^{*132}。

$$u_4 = \frac{\sigma_{source}}{N_{source}} \quad (B. 10)$$

ここで、 N_{source} : 標準試料による計数 σ_{source} : 計数の統計による不確かさ

【計算例】

標準試料の測定によって、次の表 B. 3 の結果を得たとき、

表 B. 3 標準試料の測定結果

計数 (count)	計数に係る 標準不確かさ	相対標準不確かさ (%)
21541	146.77	0.68134

$$u_4 = 0.68 \%$$

(4) (校正及び補正に係る) 減衰補正 (u_5)

解析に使用している核データを参照して、半減期 (DF_1)、半減期+不確かさ (DF_2) のそれぞれにおいて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する。算出した値の差の相対値を相対標準不確かさとする。

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

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

$$u_5 = \frac{|DF_2 - DF_1|}{DF_1} \quad (B. 13)$$

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

^{*132} 放射能測定法シリーズ No. 7 「ゲルマニウム半導体検出器による γ 線スペクトロメトリー」

【計算例】

^{14}C 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際の DF_1 及び DF_2 を次の表 B. 4 に示す。使用した核データは ENSDF (Evaluated Nuclear Structure Data File) である (2023 年 10 月時点)。

表 B. 4 標準試料の測定結果

半減期(年)	半減期の 不確かさ (年)	DF1	DF2	相対標準 不確かさ (%)
5700	30	0.9999800	0.9999801	0.0000105

$$u_5 = 0.000011 \%$$

(5) 不確かさの合成

上記で求めた u_2 、 u_3 、 u_4 および u_5 を合成し、計数効率の不確かさ $\left(\frac{u(E)}{E}\right)$ を算出する。

$$\left(\frac{u(E)}{E}\right) = \sqrt{(u_2)^2 + (u_3)^2 + (u_4)^2 + (u_5)^2} \quad (\text{B. 14})$$

【計算例】

$$\begin{aligned} \left(\frac{u(E)}{E}\right) &= \sqrt{(0.51)^2 + (0.014)^2 + (0.68)^2 + (0.000011)^2} \\ &= 0.85 \% \end{aligned}$$

B. 2. 3 計数率の不確かさ $\left(\frac{u(N)}{N}\right)$

放射性炭素測定においては、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 (もしくは比放射能) 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。

(5) (試料の測定に係る) 計数の統計による不確かさ (u_6)

(3) (校正及び補正に係る) 計数の統計による不確かさ (u_4) と同様の方法で算出する。計算には未知試料の正味計数率を用い、値は相対標準不確かさ (%) で算出する。

$$u_6 = \frac{\sigma_{\text{sample}}}{N_{\text{sample}}} \quad (\text{B. 15})$$

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

【計算例】

未知試料の測定によって、次の表 B. 4 の結果を得たとき、

表 B. 4 未知試料の測定結果

計数 (count)	計数に係る 標準不確かさ	相対標準不確かさ (%)
218	14.76	0.067728

$$u_6 = 0.068 \%$$

(6) 測定系の変動 (u_7)

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。

$$u_7 = \frac{Ac}{\sqrt{3}} \quad (\text{B. 16})$$

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 $\pm 0.3\%$ としているとき、

$$u_7 = \frac{0.3}{\sqrt{3}} = 0.17 \%$$

(7) (試料の測定に係る)減衰補正 (u_8)

(校正及び補正に係る)減衰補正 (u_5) と同様の方法で計算する。値は相対標準不確かさ (%) で算出する。例として、採取日から 60 日後に測定したと仮定する。

$$u_8 = 0.000011 \%$$

(8) 不確かさの合成

上記で求めた u_6 、 u_7 および u_8 を合成し、計数率の不確かさ $\left(\frac{u(N)}{N}\right)$ を算出する。

$$\left(\frac{u(N)}{N}\right) = \sqrt{(u_6)^2 + (u_7)^2 + (u_8)^2} \quad (\text{B. 17})$$

【計算例】

$$\begin{aligned} \left(\frac{u(E)}{E}\right) &= \sqrt{(0.068)^2 + (0.85)^2 + (0.068)^2} \\ &= 0.183 \% \end{aligned}$$

B. 2. 4 不確かさの合成 $\left(\frac{u(A)}{A}\right)$

B. 2. 1 から B. 2. 3 までに算出した各不確かさを (B. 4) 式で合成し、 ^{14}C の比放射能 A の相対合成標準不確かさを算出する。

【計算例】

$$\left(\frac{u(A)}{A}\right) = \sqrt{(0.183)^2 + (0.85)^2 + (0.014)^2}$$

$$= 0.87 \%$$

表 B. 4 【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 (%)
供試料量の不確かさ $\left(\frac{u(W)}{W}\right)$	
秤量	0.0014
計数効率の不確かさ $\left(\frac{u(E)}{E}\right)$	
標準試料の不確かさ	0.51
標準試料の秤量	0.0024
計数の統計による不確かさ	0.68
減衰補正の不確かさ	0.000011
計数率の不確かさ $\left(\frac{u(N)}{N}\right)$	
計数の統計による不確かさ	0.068
測定系の変動	0.17
減衰補正の不確かさ	0.000011
相対合成標準不確かさ $\left(\frac{u(A)}{A}\right)$	0.87

解説 C 放射能濃度及び検出下限値の計算例

C.1 試料の比放射能 (Bq/gC) 及び計数率に伴う計数の統計による不確かさ

試料の比放射能及び計数率に伴う計数の統計による不確かさは以下の式で求めることができる。

$$C = \left(\frac{S}{t_s} - \frac{B}{t_b} \right) \times \frac{100}{E} \times \frac{1}{W_c}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{S}{t_s^2} + \frac{B}{t_b^2}} \times \frac{100}{E} \times \frac{1}{W_c}$$

C : 試料の比放射能 (Bq/gC)

σ : 計数率に伴う計数の統計による不確かさ

S : 試料の計数値

B : バックグラウンド測定用試料の計数値

t_s : 試料の計数時間 (秒)

t_b : バックグラウンド測定用試料の計数時間 (秒)

W_c : 測定供試量 (gC)

E : 計数効率 (%)

測定供試量 W_c は以下のように計算できる。

$$W_c = W_s \times \frac{72}{78}$$

W_s : 測定に使用したベンゼンの質量 (g)

また、計数効率 E は以下のように計算できる

$$E = \left(\frac{S_{source}}{t_{source}} - \frac{B}{t_b} \right) \times \frac{1}{W_{source}} \times \frac{1}{0.3042} \times 100$$

S_{source} : NIST シュウ酸の計数値

t_{source} : NIST シュウ酸の計数時間 (秒)

W_{source} : NIST シュウ酸の測定供試量 (gC)

0.3042 : 2023 年の NIST シュウ酸 (SRM4990C) の比放射能^{*133, *134} (Bq/gC)

^{*133} 値の算出方法は解説 A を参照のこと。

^{*134} SRM4990C 以外の標準試料を使用した場合、その標準試料の比放射能値を使用すること。

C.2 IS011929 による検出下限値

C.2.1 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、第一種の過誤、第二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/IEC Guide 98-3:2008 の「測定における不確かさの表現のガイド」(GUM)に基づき、測定値の合成標準不確かさをを用いる。

C.2.2 決定しきい値

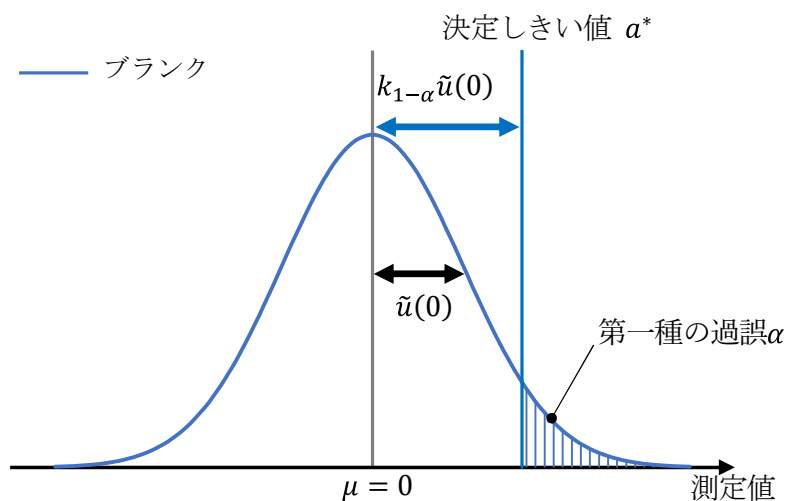
物理的影響が存在すると決定する値 (a^*) で、次のようなブランク測定の分布により定義され、以下の式で表される。

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

ここで、 $k_{1-\alpha}$: 第一種の過誤 (ないものを在るとする過誤) を起こさないための係数

$\tilde{u}(0)$: 一次推定値が0の場合の測定値の不確かさ

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 C.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 α) 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「第一種の過誤」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 α である。



$\tilde{u}(0)$: 一次推定値が0の場合の測定値の不確かさ

$k_{1-\alpha}$: 第一種の過誤 (ないものを在るとする過誤) を起こさないための係数

図 C.1 決定しきい値

C.2.3 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。

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

ここで、 $k_{1-\beta}$: 第二種の過誤（在るものをないとする過誤）を起こさないための係数

$\tilde{u}(a^\#)$: 一次推定値が $a^\#$ の場合の測定値の不確かさ

サンプルの測定において、測定量の一次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 C.2 のような分布となり、ブランク測定の分布と重なる。

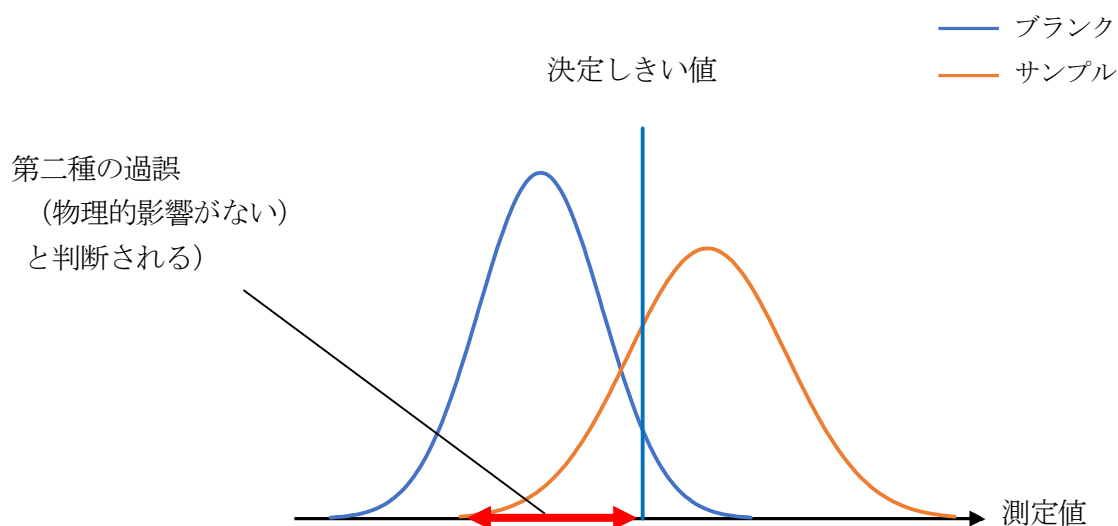
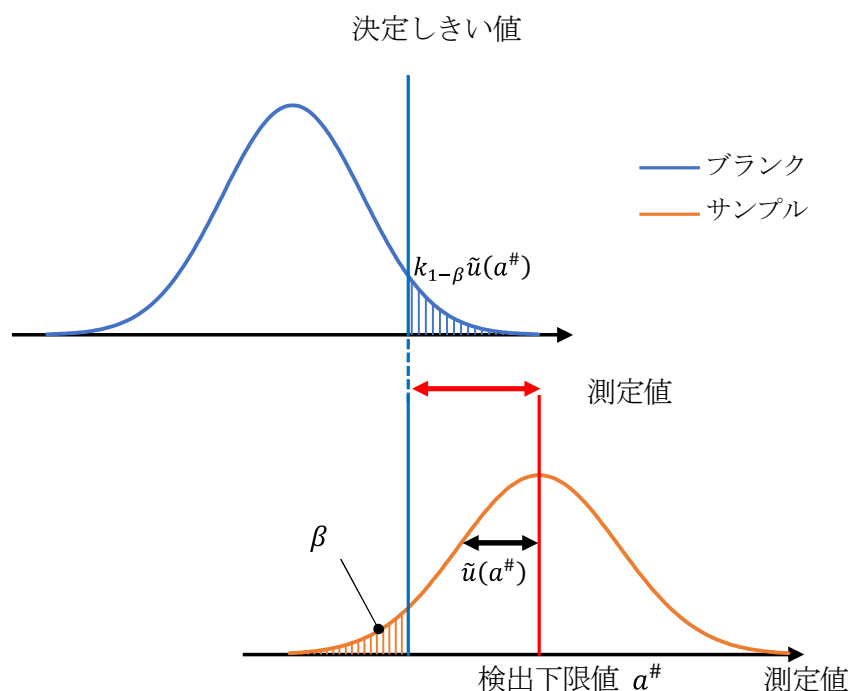


図 C.2 測定量の一次推定値が決定しきい値に近い値のときの測定値の分布

このとき、図 C.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、サンプル測定の分布において、**検出力** $1 - \beta$ （危険率 β ）となる区間を設け、図 C.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一次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 β である。



$\tilde{u}(a^\#)$: 一次推定値が $a^\#$ の場合の測定値の不確かさ

$k_{1-\beta}$: 第二種の過誤 (在るものをないとする過誤) を起こさないための係数

図 C.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、測定時間を長くする、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 を 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、測定目的に適しているかどうかが決定的される。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 C. 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。

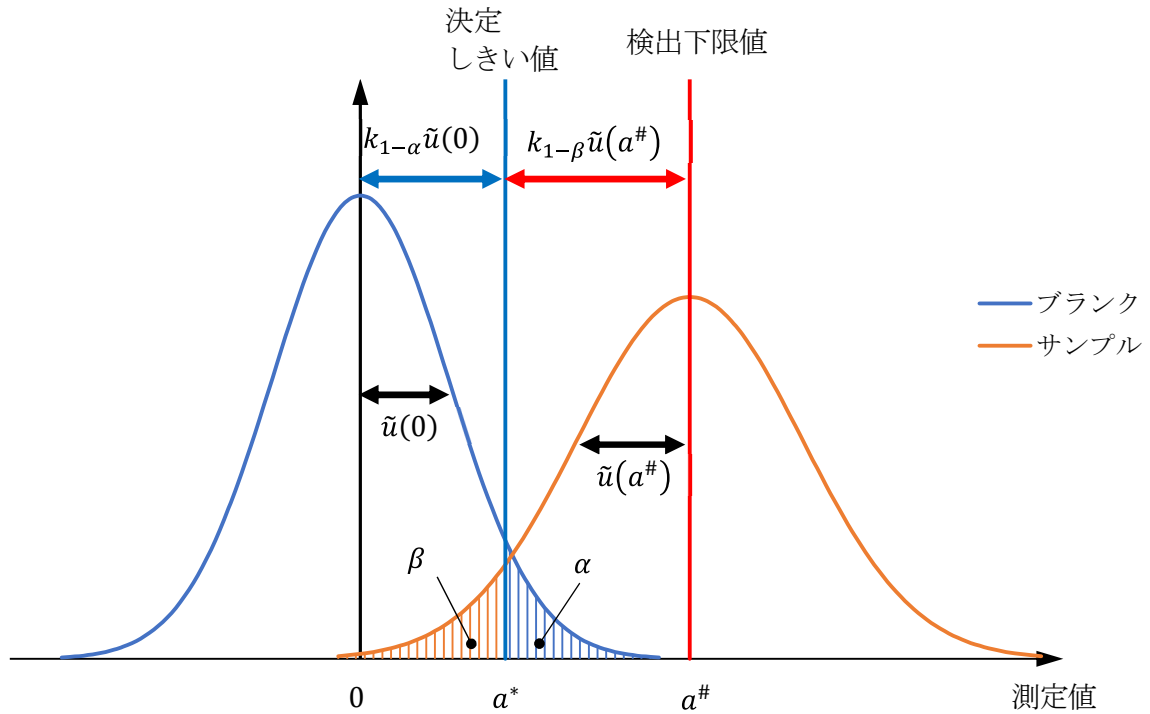


図 C. 4 ISO11929 による検出下限値の概念

C.2.4 ISO11929 による検出下限値算出例

ISO11929-4^{*135}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。

C.2.4.1 計数值から放射能を求める一般式

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

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、

$$r_g = n_g/t_g \text{ が成り立つ。}$$

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

$$\text{間を } t_0 \text{ としたとき、 } r_0 = n_0/t_0 \text{ が成り立つ。}$$

w : 計数率から (比) 放射能への換算係数

$$w = \frac{1}{E \cdot m \cdot DF}$$

E : 検出効率

m : 供試量 (g, kg, L 等)

ただし、 a を放射能として求める場合は不要

DF : 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。

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

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

さらに、(C.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、(C.5) に代入する。

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

^{*135} 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)

$u(w)^2/w^2$ は測定の数値に係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、測定量の一次推定値 \tilde{a} を変数とした測定値の不確かさの関数 $\tilde{u}(\tilde{a})$ が必要となる。(C.3)から、一次推定値 \tilde{a} を用いて以下の式が表される。

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

これを(C.6)に代入して、

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

が得られる。

C.2.4.2 決定しきい値

式(C.8)に測定量の一次推定値 $\tilde{a} = 0$ を代入し、(C.1)における $\tilde{u}(0)$ に代入する。

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

ここで、

a^* : 決定しきい値(Bq または Bq/kg、Bq/L 等)

$k_{1-\alpha}$: 第一種の過誤 (ないものを在るとする過誤) を起こさないための係数

C.2.4.3 検出下限値

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

$$\begin{aligned} a^\# &= a^* + k_{1-\beta} \sqrt{w^2 \left(\left(\frac{a^\#}{w} + r_0 \right) / t_g + \frac{r_0}{t_0} \right) + a^{\#2} \frac{u^2(w)}{w^2}} \\ (a^\# - a^*)^2 &= k_{1-\beta}^2 \left[w^2 \left(\left(\frac{a^\#}{w} + r_0 \right) / t_g + \frac{r_0}{t_0} \right) + a^{\#2} \frac{u^2(w)}{w^2} \right] \\ (1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{rel}^2(w)) a^{\#2} - 2a^* a^\# + a^{*2} &= k_{1-\beta}^2 w^2 \left(\frac{a^\#}{w t_g} + \frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \right) \end{aligned} \quad (C.10)$$

ここで、 $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k$ としたとき、(C.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(C.10)に代入する。

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

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

2次方程式を解くことにより、検出下限値が得られる。

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

ここで、

$a^{\#}$: 検出下限値(Bq または Bq/g 炭素等)

k : 包含係数

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

$k_{1-\alpha}$: 第一種の過誤（ないものを在るとする過誤）を起こさないための係数

$k_{1-\beta}$: 第二種の過誤（在るものをないとする過誤）を起こさないための係数

一般的に、 $\alpha = \beta = 0.05$ (5%)（包含係数 $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} \cong 1.645$ ）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、測定に係る全ての不確かさを合成した相対標準不確かさ

C.3 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 C.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 σ 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。

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

ここで、

σ : 計数に係る不確かさ

k : 包含係数 (3 とすることが多い)

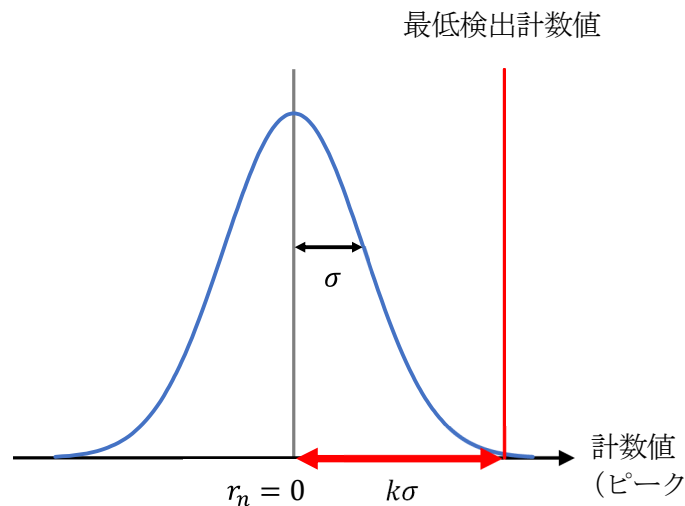


図 C.6 Kaiser の方法による検出下限値の概念図

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 [秒]

t_0 : バックグラウンドの測定時間 [秒]

このとき、 r_{DL} 及び σ は以下の式で表される。

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

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

(C. 13) 及び(C. 14) を(C. 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。

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

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。

C.4 実際の計算例

○測定条件

- ・バックグラウンドの計数：150 カウント
- ・試料の計数：8500 カウント
- ・供試量：ベンゼン 1.8 g
- ・測定時間：500 分 (=30000 秒)
- ・NIST シュウ酸 (SRM4990C) の計数：11000 カウント
- ・NIST シュウ酸 (SRM4990C) の供試量：1.8 g
- ・秤量に係る不確かさ：0.0024 [%]
- ・測定器校正に係る不確かさ：0.85 [%]
- ・試料の測定に係る不確かさ：0.17 [%]

C.4.1 比放射能及び検出下限値の算出例

比放射能を算出した後、Kaiser 法及び ISO11929 による検出下限値を算出する。

C.4.1.1 比放射能の算出

1. 供試量 W_c [gC] を求める。

$$\begin{aligned}W_c &= W_S \times 72/78 \\ &= 1.8 \times 72/78 \\ &\doteq 1.6615 \text{ (gC)}\end{aligned}$$

同様に NIST シュウ酸の供試量 W_{source} [gC] を求める。

$$W_{source} = 1.8 \times 72/78 \doteq 1.6615$$

2. 計数効率 E [%] を求める。

$$\begin{aligned}E &= \left(\frac{S_{source}}{t_{source}} - \frac{B}{t_b} \right) \times \frac{1}{W_{source}} \times \frac{1}{0.3042} \times 100 \\ &= \left(\frac{11000}{30000} - \frac{150}{30000} \right) \times \frac{1}{1.6615} \times \frac{1}{0.3042} \times 100 \\ &\doteq 71.55\end{aligned}$$

3. 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] を求める。

$$\begin{aligned}r_0 &= \frac{150}{500} = 0.30 \\ r_g &= \frac{8500}{500} = 17\end{aligned}$$

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。

$$\begin{aligned}r_n &= (r_g - r_0) \\ &= 17 - 0.30 \\ &= 16.7\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}u(r_n) &= \sqrt{\frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}} \\ &= \sqrt{\frac{17}{500} + \frac{0.3}{500}} \\ &= 0.1860\end{aligned}$$

4. 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。

$$\begin{aligned}w &= \frac{1}{\varepsilon_E \cdot m} \\ &= \frac{1}{\frac{71.55}{100} \times 1.6615} \\ &= 0.8412\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}u(w) &= w \sqrt{u_{rel}(m)^2 + u_{rel}(cal)^2 + u_{rel}(mea)^2} \\ &= 0.8412 \times \sqrt{\left(\frac{0.0024}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.85}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.17}{100}\right)^2} \\ &= 0.007292\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}u_{rel}(w) &= \frac{u(w)}{w} \\ &= 0.008668\end{aligned}$$

5. 比放射能 a [Bq/gC]及び合成標準不確かさ $u(a)$ を求める。

$$\begin{aligned}a &= \frac{r_n \times w}{60} \\ &= \frac{16.7 \times 0.8412}{60}\end{aligned}$$

$$= 0.23413 \text{ (Bq/gC)}$$

$$\begin{aligned} u(a) &= a \times \sqrt{\left(\frac{u(r_n)}{r_n}\right)^2 + \left(\frac{u(w)}{w}\right)^2} \\ &= 0.23413 \times \sqrt{\left(\frac{0.1860}{16.7}\right)^2 + \left(\frac{0.007292}{0.8412}\right)^2} \\ &= 0.003304 \end{aligned}$$

C. 4. 1. 2 Kaiser 法による検出下限値の算出

1. Kaiser 法による検出下限値を求める。検出する計数率 r_{DL} [cpm]は (C. 15)により得られる。

$$\begin{aligned} r_{DL} &= \frac{\frac{k^2}{t_g} + k \sqrt{\left(\frac{k}{t_g}\right)^2 + 4r_0\left(\frac{1}{t_g} + \frac{1}{t_0}\right)}}{2} \\ &= \frac{\frac{3^2}{500} + 3\sqrt{\left(\frac{3}{500}\right)^2 + 4 \times 0.30 \times \left(\frac{1}{500} + \frac{1}{500}\right)}}{2} \\ &= 0.1133 \end{aligned}$$

2. 供試量、計数効率などを用いて比放射能に換算し、検出下限値 $a_{Kaiser}^{\#}$ [Bq/gC]を算出する。

$$\begin{aligned} a_{Kaiser}^{\#} &= \frac{r_{DL}}{m \times \varepsilon_E \times 60} \\ &= \frac{0.1133}{1.6615 \times \frac{71.55}{100} \times 60} \\ &= 0.001588 \text{ (Bq/gC)} \end{aligned}$$

C. 4. 1. 3 ISO11929 に基づく検出下限値の算出

1. (C. 9)から決定しきい値を求める。

$$\begin{aligned} a^* &= k_{1-\alpha} \cdot w \cdot \sqrt{\frac{n_0}{t_0 t_g} + \frac{n_0}{t_0^2}} \\ &= 1.645 \cdot 0.8412 \cdot \sqrt{\frac{150}{(500 \times 60) \times (500 \times 60)} + \frac{150}{(500 \times 60)^2}} \\ &= 0.00079892 \end{aligned}$$

2. 得られた決定しきい値を用いて、(C. 11) から下限値を算出する。

$$\begin{aligned}
 a_{ISO11929}^{\#} &= \frac{2 \cdot a^* + \frac{k^2 \cdot w}{t_g}}{1 - k^2 \cdot u_{rel}(w)^2} \\
 &= \frac{2 \cdot 0.00079892 + \frac{1.645^2 \cdot 0.8412}{500 \times 60}}{1 - 1.645^2 \cdot 0.008668^2} \\
 &= 0.00167
 \end{aligned}$$

以上の結果を表 C. 1 にまとめた。半減期補正は行っていない。

表 C. 1 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
比放射能 a [Bq/gC]	0.23413	
合成標準不確かさ $u(a)$ [Bq/gC]	0.0033	
決定しきい値 a^* [Bq/gC]	0.0016	0.0008
検出下限値 $a^{\#}$ [Bq/gC]	0.0016	0.0017

C.4.2 不確かさをを用いない場合の比放射能の計算

不確かさが算出できていない場合であっても、C.1の手順で比放射能及び計数率に伴う計数誤差を求めることができる。

1. 供試量 W_c [gC] を求める。

$$\begin{aligned}W_c &= W_s \times 72/78 \\ &= 1.8 \times 72/78 \\ &\doteq 1.6615 \text{ (gC)}\end{aligned}$$

同様に NIST シュウ酸の供試量 W_{source} [gC] を求める。

$$W_{source} = 1.8 \times 72/78 \doteq 1.6615$$

2. 計数効率 E [%] を求める。

$$\begin{aligned}E &= \left(\frac{S_{source}}{t_{source}} - \frac{B}{t_b} \right) \times \frac{1}{W_{source}} \times \frac{1}{0.3042} \times 100 \\ &= \left(\frac{11000}{30000} - \frac{150}{30000} \right) \times \frac{1}{1.6615} \times \frac{1}{0.3042} \times 100 \\ &\doteq 71.55\end{aligned}$$

3. 試料の比放射能 [Bq/gC] を求める。

$$\begin{aligned}C &= \left(\frac{S}{t_s} - \frac{B}{t_b} \right) \times \frac{100}{E} \times \frac{1}{W_c} \\ &= \left(\frac{8500}{30000} - \frac{150}{30000} \right) \times \frac{100}{71.55} \times \frac{1}{1.6615} \\ &\doteq 0.2341 \text{ (Bq/gC)}\end{aligned}$$

4. 計数率に伴う計数誤差を求める。

$$\begin{aligned}\sigma &= \sqrt{\frac{S}{t_s^2} + \frac{B}{t_b^2}} \times \frac{100}{E} \times \frac{1}{W_c} \\ &= \sqrt{\frac{8500}{30000^2} + \frac{150}{30000^2}} \times \frac{100}{71.55} \times \frac{1}{1.6615} \\ &\doteq 0.002608\end{aligned}$$

参 考

参考 A 加速器質量分析

^{14}C の測定には、ベンゼン合成法による液体シンチレーション測定法での放射能測定が一般的に用いられてきた。これらの手法は、分析に多量の試料を必要とするほか、前処理に多くの時間を要するといった欠点がある。この欠点を払拭した方法が、加速器質量分析法 (Accelerator Mass Spectrometry, 以下 AMS) である。

加速器質量分析は、加速器と質量分析の原理を組み合わせた分析法^{*136}で、長半減期微量放射性核種 (例： ^{10}Be 、 ^{14}C 、 ^{26}Al 、 ^{36}Cl 、 ^{129}I 等) の分析を目的とする超高感度分析である^{*137}。試料中に含まれる微量の同位体を処理し、高感度で同位体比を分析・測定できるという特徴から、自然界における存在度のきわめて低い微量放射性核種を検出することができる^{*138}。試料に含まれる同位体を物理化学的に分離し、その原子を計測することで、これまでの分析法の約 1000 分の 1 以下の試料量で測定ができ^{*139}、さらに短時間での測定を可能とする。この原理によって、長半減期放射性核種の原子数を直接的に求めることができる。この手法は現在、環境中に含まれる放射能分析のほか、年代測定^{*140}など多方面の分野で取り入れられており、放射線計測に代わる分析法の一つである。一方で、装置が極めて大型且つ高価であり、維持・管理費にも大幅なコストが必要となることから、費用対効果を考慮すると原子力施設周辺の環境モニタリングに適用することは難しいと考えられる。日本国内における装置の保有施設は下記の施設に限られている (表 A. 1)。

表 A. 1 日本国内の加速器質量分析 (AMS) を行う施設 (2023 年現在)

所在	加速器	分析核種 (検討中含め)
日本原子力研究開発機構 (青森研究開発センター)	Tandatron (3 MV)	^{14}C , ^{129}I
山形大学 (高感度加速器質量分析センター)	Tandem (500 kV)	^{14}C
株加速器分析研究所	Tandem (3 MV、500 kV)	^{14}C
株パレオ・ラボ	Tandem (500 kV)	^{14}C
国立環境研究所	Tandem (3 MV、500 kV)	^{14}C , ^{129}I
筑波大学 (放射線アイソトープ地球システム研究センター)	Tandem (6 MV)	^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{90}Sr , ^{129}I

^{*136} 松崎浩之：加速器質量分析の原理 (2007)

^{*137} SAITO-KOKUBU, Y., MATSUBARA, A., FUJITA, N., KUWABARA, J., & KINOSHITA, N.: JAEA-AMS-TONO 及び JAEA-AMS-MUTSU 間での炭素同位体標準試料測定の比較試験結果., *JAEA Technology* (2022)

^{*138} 松崎浩之 (2007). 加速器質量分析の原理

^{*139} 小田寛貴, 中村俊夫, & 古川路明: 名古屋大学タンデロン加速器質量分析計による古文書資料の ^{14}C 年代測定, *名古屋大学加速器質量分析計業績報告書*, IX, 324-334 (1998)

^{*140} 中村俊夫: 加速器質量分析 (AMS) 法による ^{14}C 年代測定の高精度化及び正確度向上の検討, *第四紀研究*, 34(3), 171-183 (1995)

東京大学 (総合研究博物館)	Tandem (5 MV、500 kV)	^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{90}Sr , ^{129}I , ^{236}U
東京大学 (大気海洋研究所)	SSAMS (250 kV)	^{14}C
日本原子力研究開発機構 (東濃地 科学センター)	Tandem (5 MV、HVE330 kV)	^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{90}Sr , ^{129}I
名古屋大学 (宇宙地球環境研究所)	Tandem (3 MV)	^{14}C

A. 1 測定試料の調製

A. 1.1 標準試料

各試料測定時には、同位体比の正確さを確認する指標として、国際原子力機関 (International Atomic Energy Agency : IAEA) やアメリカ国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology : NIST) から供給されている国際標準試料を同時に測定している。標準試料に関する詳細については、「解説 A NIST シュウ酸の ^{14}C 濃度」を参照されたい。

A. 1.2 測定試料の調製と操作^{*141, *142}

AMS では、測定試料に固体状炭素 (以下、グラファイト) が用いられる。そのため、化学処理により試料中の夾雑物を除去した試料中の炭素を二酸化炭素 (CO_2) として取り出した後、還元してグラファイトに調製する必要がある。以下に各試料の CO_2 生成及び精製、グラファイト化までの概略を述べる。

A. 1.2.1 二酸化炭素の生成

二酸化炭素の生成は、試料の種類ごとに適切な方法を選択する必要がある。

(1) 大気試料

大気試料は、大気中の二酸化炭素を炭酸塩として取り出し、真空ライン上にてリン酸で分解し、二酸化炭素ガスを取り出す (リン酸法)。なお、大気の捕集方法については、本文「第 1 章 大気 1.2 試料採取方法」を参照されたい。

(2) 水試料

海水などの水試料は、真空ライン中で水試料に濃リン酸を加え、二酸化炭素ガスを生成させる。その溶液を窒素ガスでバブリングすることで、二酸化炭素ガスを脱気させ二酸化炭素を取り出す。

(3) 土壌試料

土壌試料は、試料内の炭酸塩・可溶性物質を除くために塩酸処理を施し、十分に蒸留水で洗浄

^{*141} SAITO-KOKUBU, Y., MATSUBARA, A., FUJITA, N., KUWABARA, J., & KINOSHITA, N.: JAEA-AMS-TONO 及び JAEA-AMS-MUTSU 間での炭素同位体標準試料測定の比較試験結果, *JAEA Technology* (2022)

^{*142} 北川浩之, 中村俊夫, & 福沢仁之: 水月湖湖底・年縞堆積物の AMS- ^{14}C 年代, 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, VI, 27-42 (1995)

し、乾燥させた状態の試料を用いて、酸化銅(CuO)と共に燃焼させて酸化させることで、二酸化炭素ガスを取り出す(燃焼法)。

(4) 生物試料

野菜類などの生物試料は、水分を十分に乾燥させ粉末にした状態の試料を用いて、酸化銅(CuO)と共に燃焼し酸化させることで、二酸化炭素ガスを取り出す(燃焼法)。

海産生物など油分の多い生物試料に関しては、大気と同様、試料を炭酸塩状に処理してからリン酸で分解し、二酸化炭素ガスを取り出す(リン酸法)。

A. 1. 2. 2 二酸化炭素の精製

A. 1. 2. 1 で回収した二酸化炭素ガスには水分や他のガスも含まれているため、真空ライン中で余分な水分やガスを除去し、二酸化炭素ガスのみを精製する。

A. 1. 2. 3 グラファイトの生成

真空ライン内で精製した二酸化炭素ガスに触媒としての鉄粉と水素ガスを混合し、電気炉で加熱することで、グラファイトを作製する。出来上がったグラファイトは、加熱滅菌済みのアルミなどで包み、測定試料のターゲットとして測定分析機関に依頼する。

A. 2 測定及び計算

A. 2. 1 測定装置

AMSの加速器はイオンや核種を分別する役割を持ち、通常、タンデム型加速器(タンデトロンまたはペレトロン加速器)と呼ばれる静電加速器が使用される(図A.1参照)。この加速器は、負イオンと正イオンでの二段階の加速を行う加速器で、1) イオン源、2) 加速器、3) 検出部からなる。この分析計を用いて、炭素試料中の ^{14}C の存在量と ^{13}C の存在量との比($^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比)が測定される^{*143}。

A. 2. 2 比放射能(Bq/gC)への換算

加速器質量分析法により得られたデータは、一般的に ^{14}C の放射能を示す単位としてpMC(percent Modern Carbon)が用いられている。測定結果を比放射能(Bq/gC)に換算する式について以下に記述する^{*144}。

^{*143} SAITO-KOKUBU, Y., MATSUBARA, A., FUJITA, N., KUWABARA, J., & KINOSHITA, N.: JAEA-AMS-TONO 及び JAEA-AMS-MUTSU 間での炭素同位体標準試料測定と比較試験結果., *JAEA Technology* (2022)

^{*144} 詳しくは付録Dを参照。

$$\begin{aligned} {}^{14}\text{C} \text{ の比放射能 (Bq/gC)} &= 13.56 \times \text{pMC} / 100 / 60 \\ &= \text{pMC} \times 0.00226 \end{aligned}$$

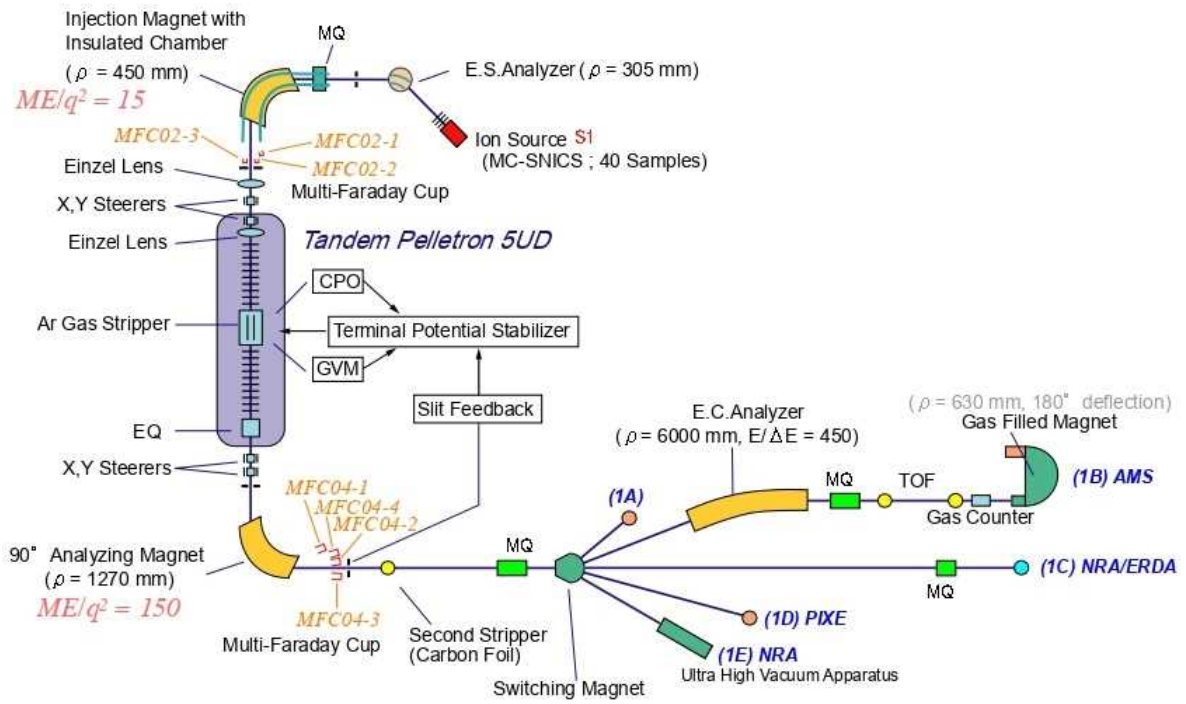


図 A. 1 東京大学(総合研究博物館)が所有する加速器質量分析計のビームライン全体図^{*145}

^{*145} 松崎浩之. (2020, February). 東大 MALT における加速器ビーム分析システムの現状. 応用物理学学会学術講演会講演予稿集 第 67 回応用物理学会春季学術講演会 (pp. 591-591). 公益社団法人 応用物理学会.

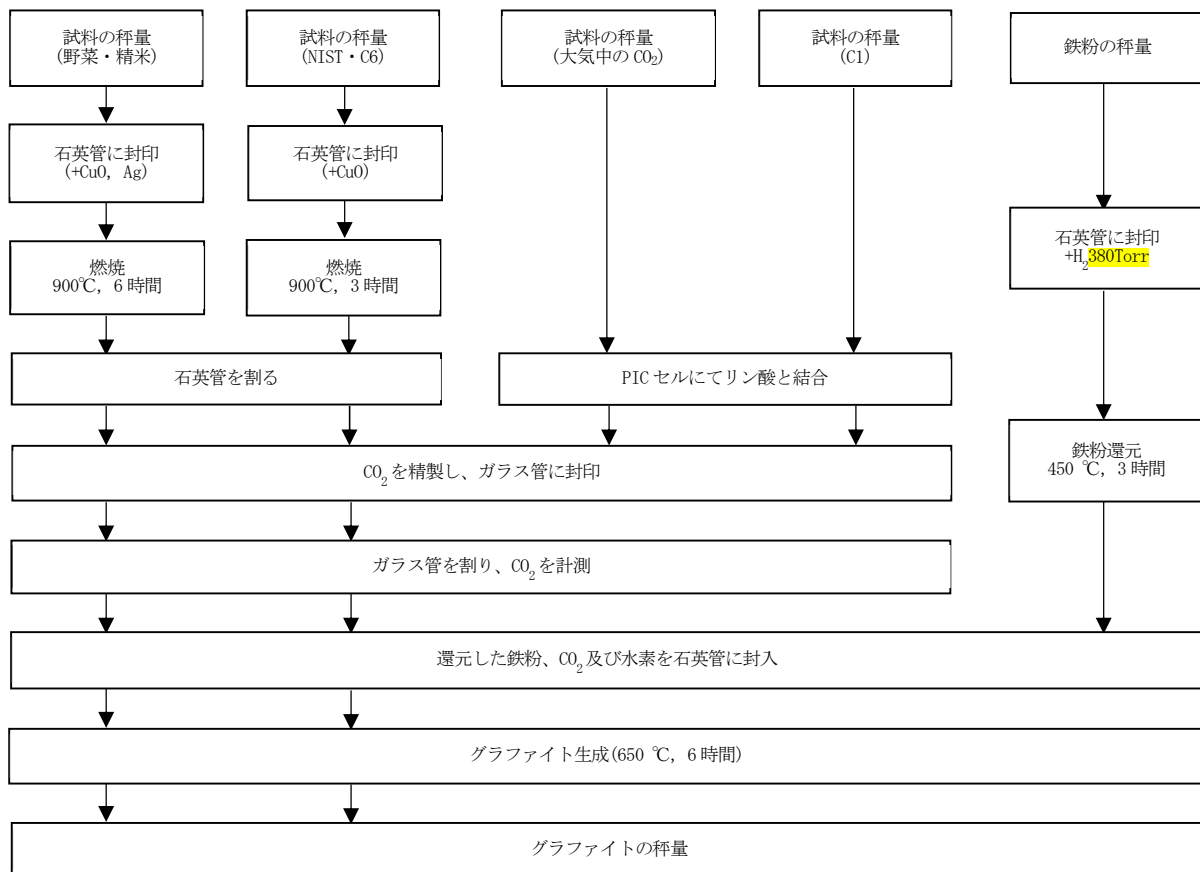


図 A. 2 AMS 前処理フローチャート ^{*146, *147, *148, *149}

^{*146} C1：国際原子力機関（International Atomic Energy Agency：IAEA）やアメリカ国立標準技術研究所（National Institute of Standards and Technology：NIST）から供給されている国際標準試料のことを指す（解説 A NIST シュウ酸の炭素 14 濃度参照）。

^{*147}：国際原子力機関（International Atomic Energy Agency：IAEA）やアメリカ国立標準技術研究所（National Institute of Standards and Technology：NIST）から供給されている国際標準試料のことを指す（解説 A NIST シュウ酸の炭素 14 濃度参照）。

^{*148}

^{*149} 分析法で多く用いられている圧力の単位は、主に Torr (mmHg) であるが、国際単位系 (SI) で用いられる Pa (パスカル) との関係を示す。

1 Torr = 1 mmHg = 1.333×10^2 Pa

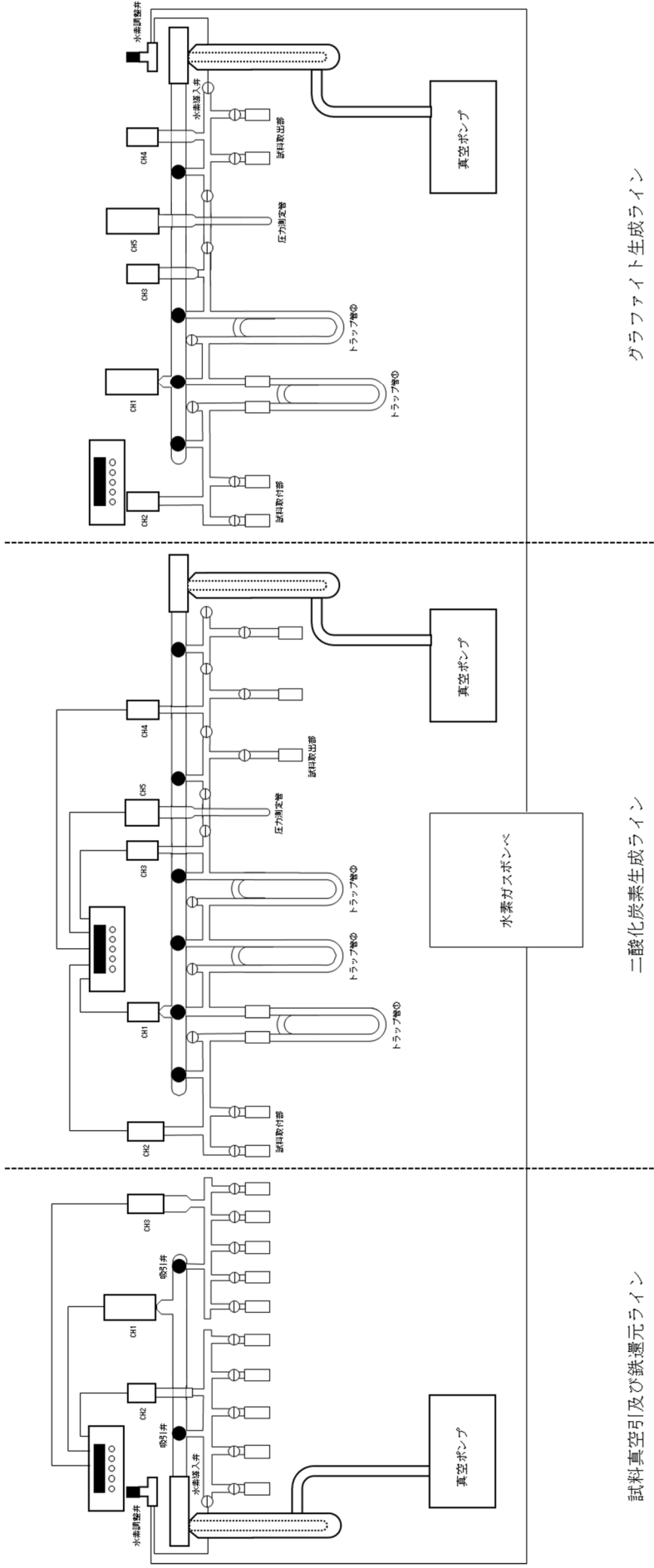


図 A.3 AMS 真空ライン前処理装置

付 録

付録A 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、分析結果と共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γ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 ^{14}C の核データを表 A.1 に示す。併せて、 ^{14}C の壊変図を図 A.1 に示す。

表 A.1 ^{14}C の核データ

半減期(年)	β 線最大エネルギー (keV)	壊変様式(放出割合(%))
5700 ± 30	156.475 ± 0.004	β^- (100)

※1 核データの出典は、ENSDF(2023年10月時点)である。
 ※2 半減期及び β 線最大エネルギーは不確かさと共に記載した。

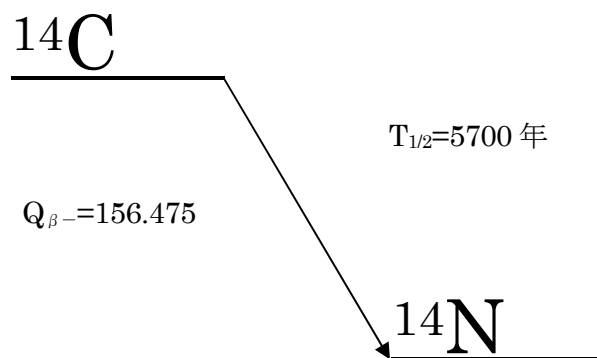


図 A.1 ^{14}C の壊変様式

付録B 用語解説

用語	説明
一次推定値	統計上最も確率が高い値を数式的に算出した推定値。 IS011929では“primary estimate”に当たる。
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1分当たりの計数値(cpm)、または1秒当たりの計数値(cps)で示す。
決定しきい値	IS011929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 α 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、IS011929（Currie法）、Copper法がある。
石英ウール	石英ガラスを原料とした繊維。耐薬品性と耐熱性に優れる。
低カリガラス	カリウム含量が低いガラスで、液体シンチレーション測定においてバックグラウンドが低い。
半減期	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。半減期は放射性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 T 、基準時（ $t = 0$ ）の放射能を A_0 、基準時からの経過時間を t 、とすると、時間 t における放射能 A は次のように表される。 $A = A_0 e^{-\lambda t} \text{ または、 } A = A_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{t/T}$ なお、半減期 T と壊変定数 λ の関係は、 $T = \frac{\ln 2}{\lambda}$ である（ \ln は自然対数を示し、 $\ln 2 \cong 0.693$ ）。
ピラニ真空計	電気抵抗型の真空計。測定範囲は一般に0.4 Pa～2000 Paで、デジタルマノメータよりも低い圧力を計測することができる。

	<p>測定子内のフィラメントを通電によって加熱する。そこに気体があたるとフィラメント温度が下がる。その際の温度変化から起こる抵抗の変化や、フィラメントを一定温度に保つための電力から、圧力を算出する。</p>
不確かさ	<p>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、測定値の導入に係る不確かさを合成する。しかし、不確かさが非常に小さいなどの理由により、必ずしも全ての不確かさを合成する必要はない。</p>
飽和溶液	<p>ある温度において溶媒に溶質を最大限に溶かし、それ以上溶けない状態の溶液。</p>
デジタルマノメータ	<p>ピラニ真空計よりも高い圧力を計測することに向いている。 ピエゾ抵抗素子が埋め込まれた薄膜を利用する。膜の両側の圧力の違いによって膜がたわみ、ピエゾ抵抗素子の抵抗が変化する。これによって電圧が変化し、差圧を計測する。</p>
¹⁴ C	<p>質量数が 14 である炭素の放射性同位体。半減期 5700 年で β 線の最大エネルギーが 156keV の β 線放出核種。</p>
En スコア	<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> $En = \frac{\text{分析値}_{lab} - \text{分析値}_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$ <p>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)</p>
w/v%	<p>質量百分率濃度</p>

付録C 分析法間のクロスチェック結果について

米、砂糖、粉乳及びすり身中の放射性炭素を、5 分析機関の参加を得て、4 種類の分析法を用いて測定することによりクロスチェックを実施した¹⁵⁰。

1. 試料の調製

- (1) 米 : 市販の標準価格米 2 kg をよく混合して分析試料とした。
- (2) 砂糖 : 市販のグラニュー糖 2 kg をよく混合して分析試料とした。
- (3) 粉乳 : 市販の乳児用ドライミルク 1 kg をよく混合して分析試料とした。
- (4) すり身 : すり身(かまぼこの原料)2 kg 生をミキサーで粉砕した後、凍結乾燥し、得られた乾燥物を粉砕混合し、酸素気流中で燃焼した。発生した二酸化炭素をアンモニア水中に捕集し、塩化カルシウムを加え炭酸カルシウム沈殿とし、乾燥して分析試料とした。

2. 均一性試験結果

(1) 方法

燃焼する試料重量を 0~20g 程度の範囲で変化させ、回収される炭素重量を測定し、両者が比例関係にあることを確認する。

(2) 結果

燃焼重量と回収炭素量は、ほぼ比例関係にあることを確認した。各試料について、燃焼供試量 1g あたりの回収炭素量(g)を以下に示す。

試料名	米	砂糖	粉乳	すり身
回収炭素量(g)	0.35	0.40	0.48	0.43

3. クロスチェック実施分析法

ベンゼン合成法	3 機関
加速器質量分析法	1 機関
二酸化炭素吸収法	1 機関
気体計数法 ^{*151}	1 機関

^{*150} 1 機関は 2 種類の手法で分析を行った。

^{*151} 気体計数法は、試料から得られた炭酸ガス(二酸化炭素、メタン、アセチレンなど)を計数管に充填し、電流を流して放射能を測定する方法である。本測定法には掲載していない。

4. 結果

クロスチェックの結果を表C.1に示す。

表C.1 クロスチェック結果

(単位:Bq/gC)

試料	米	砂糖	粉乳	すり身
平均値	0.258	0.262	0.251	0.238
標準偏差 σ_{n-1}	0.0053	0.0046	0.014	0.0051
変動係数(%)	2.1	1.8	5.8	2.2

※ データ数は6個である。

※ 試料は1990年頃に採取した。

付録D 単位と同位体分別効果

放射性炭素には、いくつかの表記方法がある。環境中の ^{14}C 濃度は、 ^{14}C の比放射能 (Bq/gC) や放射能濃度 (Bq/m³、Bq/L 等) で表記されるのが一般的であるが、他にも基準物質に対する相対濃度 (percent modern carbon, pMC) やその千分偏差 ($\Delta^{14}\text{C}$) として表記する方法がある。また、放射性炭素の濃度を用いて正確な年代を算出する場合、同位体分別効果を補正することは必須である。同位体分別効果とは、物理学的・化学的な変化を通して同位体比に変化が生じることである。

本測定法では、各単位の関係と共に同位体分別効果の補正方法についても紹介する。

D.1 基準物質に対する千分偏差 ($\Delta^{14}\text{C}$)

一般的に $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の 2 倍の同位体効果 (同位体分別) を受けると考えられている。

この規則性により、 ^{14}C 濃度の同位体分別の補正をするには、使用した標準物質と試料の $\delta^{13}\text{C}$ ^{*152} が必要である。

$\Delta^{14}\text{C}$ (‰) は、標準物質の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比 (A_{abs}) に対する試料中の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比 (A_{SN}) の千分率偏差である。次式により定義される^{*153}。

$$\Delta^{14}\text{C} = (A_{\text{SN}} / A_{\text{abs}} - 1) \times 1000$$

ここで、

A_{SN} : 試料中の単位質量当たりの ^{14}C 放射壊変率または $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の同位体分別効果を補正した値。

A_{abs} : 標準物質の同位体分別効果を補正し、1950 年時点の値に補正した値。

放射性炭素の標準物質として、米国国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST) が配布しているシュウ酸 I (SRM4990) とシュウ酸 II (SRM4990C) が広く利用されている。

NIST シュウ酸の同位体分別効果を補正した値 (A_{ON}) は以下のように定義される。

$$A_{\text{ON}} = 0.95A_{\text{OX}} (1 - 19/1000)^2 / (1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{OX}}/1000)^2$$

^{*152} $\delta^{13}\text{C}$ は試料中の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比と標準物質の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の千分率偏差 (‰) として表される。

試料中の $\delta^{13}\text{C} = (\text{試料中の } ^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ 比} / \text{標準物質の } ^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ 比} - 1) \times 1000$

^{*153} Stuiver, M. and H. A. Polach: Discussion: Reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon*, **19**, 355-363 (1977)

近似式は、次式で示される。

$$A_{OX} = 0.95 A_{OX} [1 - \{2(19 + \delta^{13}C_{OX})/1000\}]$$

A_{OX} : NIST シュウ酸 I (SRM4990) の単位質量当たりの ^{14}C 放射壊変率または $^{14}C/^{12}C$ 比

$\delta^{13}C_{OX}$: 標準物質の $^{13}C/^{12}C$ 比に対する NIST シュウ酸 I (SRM4990) の $^{13}C/^{12}C$ 比の偏差 (%)

NIST シュウ酸 I (SRM4990) の単位質量当たりの ^{14}C 放射壊変率または $^{14}C/^{12}C$ 比を、1950 年の時点の値に補正し $\delta^{13}C = -19\%$ に規格化し 0.95 倍^{*154, *155}したものである。

NIST シュウ酸 I (SRM4990) は既に枯渇しているため、シュウ酸 II (SRM4990C) を用いた場合には以下のように定義される^{*156}。

$$A_{ON} = 0.7459 A_{NOX} (1 - 25/1000)^2 / (1 + \delta^{13}C_{NOX}/1000)^2$$

近似式は、次式で示される。

$$A_{ON} = 0.7459 A_{NOX} [1 - \{2(25 + \delta^{13}C_{NOX})/1000\}]$$

A_{NOX} : シュウ酸 II (SRM4990C) の単位質量当たりの ^{14}C 放射壊変率または $^{14}C/^{12}C$ 比

$^{13}C_{NOX}$: 標準試料の $^{13}C/^{12}C$ 比に対するシュウ酸 II (SRM4990C) の $^{13}C/^{12}C$ 比の偏差 (%)

標準物質中の ^{14}C も時間と共に放射壊変するため、その分の補正を行う必要がある。これより、 A_{ABS} は次式で算出される。

$$A_{ABS} = A_{ON} \exp(\lambda (y - 1950))$$

y: 測定年 (西暦)

λ : 壊変定数 ($\lambda / \text{year}^{-1} = 1/8267$)

一方、 A_{SN} は近似式として次式で表される。

$$A_{SN} = A_{SA} [1 - \{2(25 + \delta^{13}C_{SA})/1000\}]$$

^{*154} Broecker, W. S. and Olson, E. A.: Lamont radiocarbon measurements VI, *Radiocarbon*, 1, 111-132 (1959)

^{*155} 0.95 倍するのは、1955 年に作られた NIST シュウ酸 I (SRM4990) が大気圏内核実験や化石燃料の燃焼の影響を少々受けているため、それを人類活動が顕著ではなかった西暦 1890 年に生育した木の ^{14}C 存在度 (1890 年の大気の ^{14}C 存在度) に補正するためである。

^{*156} Stuiver, M.: International agreements and the new oxalic acid standard. *Radiocarbon*, 25: 793-795 (1983)

A_{SA} : 試料中の単位質量当たりの ^{14}C 放射壊変率または $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比

$\delta^{13}\text{C}_{SA}$: 国際標準試料の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比に対する試料中の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ の偏差 (‰)

である。

A_{SN} は、試料の ^{14}C 放射壊変率または $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を $\delta^{13}\text{C} = -25$ ‰ に規格化した値である^{*157}。

以上より、 $\Delta^{14}\text{C}$ (‰) を求めることができる。同位体分別効果や補正方法の詳細については、熊本ら (2015)^{*158}、中村 (1999)^{*159}、大河内 (2017)^{*160} 等を参照されたい。

試料について同位体分別補正を行わない場合は、以下のよう^にに区別される。

$$\delta^{14}\text{C}(\text{‰}) = (A_{SA} / A_{abs} - 1) \times 1000$$

D.2 基準物質に対する相対濃度 (percent modern carbon, pMC)

pMC は、1950 年の炭素濃度を 100 とした時の ^{14}C 濃度を表す単位である。

100 pMC = 13.56 dpm/gC であるため、pMC と ^{14}C の比放射能 (Bq/gC) の関係は次式に表される^{*161}。

$$C = 13.56/60 \times \text{pMC}/100$$

$$= \text{pMC} \times 0.00226$$

$$C : ^{14}\text{C} \text{ の比放射能 (Bq/gC)}$$

pMC (‰) は $\Delta^{14}\text{C}$ (‰) で表すと以下の式になる。

$$\text{pMC}(\text{‰}) = (\Delta^{14}\text{C}/1000 + 1) \times 100$$

^{*157} 試料を採取した年と測定を行った年が異なる場合には、 A_{SN} も放射壊変分を補正する必要がある。

^{*158} 熊本雄一郎、荒巻能史：海洋観測ガイドライン，Vol. 3, Chap. 9 (2015)

^{*159} 中村俊夫：第 1 章：放射性炭素年代測定法，長友恒人編，考古学のための年代測定学入門，古今書院，1-36 (1999)

^{*160} 大河内直彦：化合物レベル放射性炭素年代法，地球化学，51，135-152 (2017)

^{*161} Mook, W.G. and van der Plicht, J.: Reporting ^{14}C Activities and Concentrations, Radiocarbon, 41, 227-239 (1999)

参考文献

- 1) 岩倉哲男：原子力施設からの¹⁴C, *日本原子力学会誌*, Vol. 35, No. 10, 874 (1993)
- 2) United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation: *UNSCEAR 2008 Report* (2010)
- 3) *Journal of Environmental Radioactivity*, 166, 56-66 (2017)
- 4) 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）
- 5) 近藤美由紀：環境研究における自然トレーサーとしての放射性炭素（¹⁴C）の利用, *国環研ニュース*, 33巻, 6号 (2015)
- 6) 熊本雄一郎、荒巻能史：*海洋観測ガイドライン*, Vol. 3, Chap. 9 (2015)
- 7) IAEA: Management of Waste Containing Tritium and Carbon-14, *Technical Reports Series*, No. 421 (2004)
- 8) World Data Centre: The World Data Centre for Greenhouse Gases
- 9) 石井雅男, 吉川久幸, 松枝秀和：電量滴定法による海水中の全炭酸濃度の高精度分析および大気中の二酸化炭素と海水中の全炭酸の放射性炭素同位体比の測定, *気象研究所技術報告第41号*, 1-71 (2000)
- 10) 亀尾 裕, 島田 亜佐子, 石森 健一郎, 原賀 智子, 片山 淳, 星 亜紀子, 中島 幹雄：研究施設等廃棄物に含まれる放射性核種の簡易・迅速分析法（分析指針）, *JAEA Technology*, 2009-051 (2009)
- 11) 関 晃太郎, 佐々木 誉幸, 秋元 友寿, 徳永 貴仁, 田中 究, 原賀 智子, 上野 隆, 石森 健一郎, 星 亜紀子, 亀尾 裕：福島第一原子力発電所の廃止措置に向けた瓦礫・植物などの放射性核種分析手法に関する検討, *JAEA Technology*, 2016-013 (2016)
- 12) JIS Z 8404-1：測定の不確かさ-第1部, *JIS Z 8404-1:2018* (2018)
- 13) J. A COOPER: Factors determining the ultimate detection sensitivity of Ge (Li) gamma-ray spectrometers, *Nuclear Instruments and Methods*, 82, 273-277 (1970)
- 14) H. Kaiser：Zum Problem der Nachweisgrenze, *Analytische Chemie*, 209, 1-18 (1965)
- 15) 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 & Applied Chemistry*, 45, 105-123 (1976)
- 16) 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)
- 17) L. M. Cavallo and W. B. Mann: International reference material for contemporary carbon-14 oxalic acid RM-49, *National Bureau of Standards Report of Investigation* (1980)

- 18) IAEA : Reference sheet for quality control materials (2014)
- 19) Rozanski, K. : Consultants' group meeting on ^{14}C reference materials for radiocarbon laboratories. 1991, *Internal Report*, IAEA, Vienna (1991).
- 20) ENSDF (Evaluated Nuclear Structure Data File) (2023年10月時点)
- 21) 松崎浩之 : 加速器質量分析の原理 (2007)
- 22) SAITO-KOKUBU, Y., MATSUBARA, A., FUJITA, N., KUWABARA, J., & KINOSHITA, N. : JAEA-AMS-TONO 及び JAEA-AMS-MUTSU 間での炭素同位体標準試料測定と比較試験結果., *JAEA Technology* (2022)
- 23) 小田寛貴, 中村俊夫, & 古川路明 : 名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計による古文書資料の ^{14}C 年代測定, *名古屋大学加速器質量分析計業績報告書*, IX, 324-334 (1998)
- 24) 中村俊夫 : 加速器質量分析 (AMS) 法による ^{14}C 年代測定の高精度化及び正確度向上の検討, *第四紀研究*, 34(3), 171-183 (1995)
- 25) 北川浩之, 中村俊夫, & 福沢仁之 : 水月湖湖底・年縞堆積物の AMS- ^{14}C 年代, *名古屋大学加速器質量分析計業績報告書*, VI, 27-42 (1995)
- 26) 松崎浩之 : 東大 MALT における加速器ビーム分析システムの現状, *応用物理学会学術講演会講演予稿集 第 67 回応用物理学会春季学術講演会*, 591 (2020)
- 27) 亀尾裕, 島田亜佐子, 石森健一郎, 原賀智子, 片山淳, 星亜紀子, 中島幹雄 : 研究施設等廃棄物に含まれる放射性核種の簡易・迅速分析法 (分析指針), *JAEA-Technology*, 2009-51 (2009)
- 28) 上野有美, 小嵐淳, 岩井保則, 佐藤淳也, 高橋照彦, 澤島勝紀, 関田勉, 小林誠, 角田昌彦, 菊地正光 : RI 施設における排気中 ^{14}C モニタリング : 捕集及び酸化方法の比較評価, *Jpn. J. Health Phys.*, 49(1), 39-44 (2014)
- 29) G. Wakabayashi, H. Ohura, T. Okai, M. Matoba, H. Kakiuchi, N. Momoshima, H. Kawamura, Stability and reproducibility of gel-suspension samples for the liquid scintillation counting of ^{14}C using N-lauroyl-L-glutamic- α, γ -dibutylamide, *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 240, No. 3, 929-930 (1999)
- 30) K. PFEIFFER, D. RANK and M. TSCHURLOVITS : A Method for Counting ^{14}C as CaCO_3 in a Liquid Scintillator with Improved Precision, *Applied Radiation and Isotopes*, 32, 665-667 (1981)
- 31) (財)日本分析センター : 環境試料中炭素 14 迅速分析法, *16 環境委報告 001* (2005)
- 32) G. Wakabayashi, H. Ohura, T. Okai, M. Matoba, A. Nohtomi, H. Kakiuchi, N. Momoshima, H. Kawamura : Simple measurement of ^{14}C in the environment using a gel suspension method, *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol 239, No.3, 639-642 (1999)
- 33) Broecker, W. S. and Olson, E. A. : Lamont radiocarbon measurements VI, *Radiocarbon*, 1, 111-132 (1959)
- 34) Stuiver, M. : International agreements and the new oxalic acid standard. *Radiocarbon*, 25, 793-795 (1983)

- 35) 中村俊夫：第1章：放射性炭素年代測定法，長友恒人編、考古学のための年代測定学入門、古今書院、1-36 (1999)
- 36) 大河内直彦：化合物レベル放射性炭素年代法，地球化学，51，135-152 (2017)
- 37) Mook, W.G. and van der Plicht, J. :*Reporting ¹⁴C Activities and Concentrations*, *Radiocarbon*, 41, 227-239 (1999)