

事前配付資料へのご意見について

環境試料中ネプツニウム 237 迅速分析法(案) に対する久松委員の指摘事項とその対応結果を以下に示す。
 なお、修正箇所は、マニュアル修正案の該当部分に二重アンダーラインを引いて示した。

整理番号	コメント等	対応結果
A	p.1、3 行目～5 行目。“生成する”が 2 度連続して使われており、読みにくい。	修正した。
B	p.2、最後から 2 行目。超音波ネブライザーが 50 倍の感度を持つというのは大きすぎないか。一般的には、導入効率として、通常のネブライザーが 1%、超音波が 10%と言われており、せいぜい 10 倍程度ではないか。	実験データに基づいた記述ではあるが、一般的な値を追記した。
C	ネプツニウムの溶離液にヨウ化物イオン(I ⁻)が使われているが、ヨウ素の揮発不足による ICP-MS の感度低下が起こることがある。ヨウ素が残留した場合マトリクス効果により著しい感度低下を招く。アスコルビン酸は残留したとしてもスキマーコーンが徐々に詰まることによる障害だけであり、その程度も大きなものではない。	p.9「3.2.3 固相抽出ディスクによる分離」の脚注に、還元剤としてアスコルビン酸を利用できること(解説 E 参照)及びヨウ化アンモニウムを十分に分解しないと感度の低下を引き起こす恐れがある旨追記した。
D	アスコルビン酸を使用する方法は、迅速定量が要求される場合に、スキマーコーンが詰まることを覚悟すれば、溶離液を直接 ICP-MS 測定溶液として用いることも可能である。	以下の理由により修正等はしない。 ICP-MS 測定溶液は 1M 硝酸とするのが一般的であり、溶離液を直接測定することは必ずしも適当と考えられない。また、本マニュアルで採用したヨウ化アンモニウムはアスコルビン酸と比較して分解が容易(分解時間が短い)であり、迅速性の観点ではヨウ化アンモニウムの方が有利であるから。
E	p.25 第 9 章 内標準法で、Pu-242 を定量しなければならない意味が、この書き方では分からない。Pu-242 が測定できるのであれば、 の手法で Np-237 は定量できる。	のプルトニウム 242 トレーサー法では、分析工程の妥当性を判断する目安となる化学回収率が求められないため、化学回収率を求めたい場合に内標準検量線法を利用できる旨追記した。基本的には の方法で Np-237 を定量できるため、 の方法を の方法に含める形で修正した。

F	<p>ウランの影響についての記載がない。U-238 の m/z237 へのかぶり、U-235 の 2 水素化物などの影響が考えられるため、ウランをモニターし、除染がうまくいっていることを確認する必要がある</p>	<p>本分析法のウランの除染係数が 7×10^3 程度であること、ICP-MS 測定溶液中のウランが $0.1 \mu\text{g/mL}$ (ppm) まで共存しても、m/z237 への影響はないこと、さらに念のためウランをモニターすることが望ましい旨、p.27 9.2.1 の脚注に追記した。</p>
---	--	--

修正後のマニュアル修正案の該当ページを添付 (P.1、P.2、P.9、P.25、P.27、P.28、P.29)

第 1 章 序 論

再処理施設等の原子力施設から放出される可能性のある放射性核種について、環境における放射能レベルの把握及びその影響を評価することが重要となる。 整 2

ネプツニウム 237 は、半減期が 2.14×10^6 年の 線放出核種であり、原子炉内では、ウラン 238 に対する (n,2n) 反応及びウラン 235 に対する 2 回の (n,) 反応によるウラン 237 の壊変で生成する。また、~~原子炉内の核反応により生成される~~ アメリシウム 241 の壊変でも 生成する。また、ネプツニウムは環境中で +3 価 ~ +7 価までの酸化状態で存在するため、その挙動を複雑なものとしている。これらの理由から、ネプツニウム 237 は使用済み核燃料の再処理や高レベル放射性廃棄物の処理処分上、重要な分析対象核種となっている。 整 1 整 A

ネプツニウム 237 の分離・精製法には、共沈法による粗分離の後、陰イオン交換法、溶媒抽出法及び抽出クロマトグラフィーを用いる方法がある。また、測定法には、線スペクトロメトリーまたは誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry、以下「ICP-MS」という。)を用いるのが一般的である。 整 3

本マニュアルでは、迅速かつ簡便な分離・精製法である固相抽出法によりネプツニウムを分離・精製し、安定元素のみならず長半減期核種に対しても優れた検出感度を持つ ICP-MS を用いて、24 時間程度で結果を得ることができる緊急時に対応したネプツニウム 237 分析法について記載した。 整 32

対象試料は、大気浮遊じん、土壌、降下物、飲料水、牛乳及び葉菜とした。分析供試量及び分析目標レベルを表 1.1 に示す。

なお、分析試料の採取については、別に発行されている文部科学省放射能測定法シリーズ 16「環境試料採取法」(昭和 58 年)に記載されている。

表 1.1 本法における分析目標レベル

試料	分析供試量 ¹⁾	分析目標レベル ³⁾	
		放射能濃度	重量濃度
大気浮遊じん	1m ³	0.1 mBq/m ³	4 pg/m ³
土壌	10g 乾土	0.01 Bq/kg 乾土	0.4 ng/kg 乾土
降下物	0.05m ² , 1 日 ²⁾	3 mBq/m ² /日	0.1 ng/m ² /日
飲料水	2L	0.05 mBq/L	2 pg/L
牛乳	0.1L	1 mBq/L	0.04 ng/L
葉菜	0.1kg 生	1 mBq/kg 生	0.04 ng/kg 生

整 28

1) 緊急時を想定した分析供試量の例を記載した。

2) 受水面積 0.05m² の水盤を用いて 1 日採取した降下物の全量を示す。

整 29

3) 四重極型 ICP-MS と超音波ネブライザーを併用した場合

〔回収率 80%, 1 分間 3 回くり返し測定した時のバックラウンド計数値の変動 (標準偏差) の 3 倍の値をネプツニウム 237 濃度に換算した値〕

整 30

なお、超音波ネブライザーの他に、通常標準装備されている同軸型ネブライザー、導入効率に優れた脱溶媒方式微量試料導入装置、マイクロコンセントリックネブライザー等が利用できる。

整 31

検出感度は、同軸型ネブライザーに対して超音波ネブライザーは 10~50 倍程度、脱溶媒方式微量試料導入装置で 10 倍程度、マイクロコンセントリックネブライザーで 0.5 倍程度となる。

整 B

る。

- (2) 3.2.2(6)で得たネプツニウム精製用試料溶液を固相抽出ディスクに通液してネプツニウムを捕集する。ディスクへの通液速度は200ml/分程度とする。^{*13}
- (3) 少量の硝酸(3+2)で試料溶液の入ったビーカーを洗浄する。洗浄液は分離型ろ過器に移して通液する。ディスクへの通液速度は200ml/分程度とする。^{*13}
- (4) 硝酸(3+2)5ml を通液し、固相抽出ディスクを洗浄する。この操作を合計2回行う。なお、ディスクへの通液速度は200ml/分程度とする。^{*13}
- (5) 塩酸(3+1)3ml を通液し、固相抽出ディスクを洗浄する。この操作を合計4回行う。^{*14} なお、ディスクへの通液速度は200ml/分程度とする。^{*13}
- (6) ヨウ化アンモニウム溶液(5W/V%) - 塩酸混合溶液(容積比 3:7)^{*15}5ml を通液し、ネプツニウムを溶離する。溶出液は50ml ビーカーで受ける。この操作を合計3回行う。^{*16} なお、ディスクへの通液速度は10ml/分程度とする。^{*13 *17}
- (7) 溶出液をホットプレート^{*18}上で蒸発乾固する
- (8) 乾固物に硝酸5ml を加え、ホットプレート^{*18}上で蒸発乾固する。^{*19}
- (9) 乾固物に硝酸(1+13)5ml を加え、時計皿をして加熱溶解する。
- (10) 放冷後、試料溶液を硝酸(1+13)を用いて25ml 全量フラスコに移し、さらに硝酸(1+13)を加えて定容とし、測定試料溶液とする。

整 44

3.2.4 ネプツニウム 239 による回収率の計算^{*20}

整 46

3.2.3(10)で得た測定試料溶液について、9.4に従いゲルマニウム半導体検出器を用いてネプツニウム 239 の測定を行い、回収率を求める。

3.2.5 ネプツニウム 237 の定量

3.2.3(10)で得た測定試料溶液又は3.2.4でネプツニウム 239 を測定した後の測定試料溶液について、第9章に従い ICP-MS を用いてネプツニウム 237 の定量を行う。

^{*13} 目盛のついてる分離型ろ過器を使用すると、流速を確認できる。なお、通液速度については解説 D を参照のこと。

^{*14} 洗浄液の合計は12ml となる。

整 45

^{*15} 溶離液として硝酸-アスコルビン酸混合溶液も利用できる。なお、ネプツニウムの溶離挙動については解説 E を参照のこと。

整 C

^{*16} 溶離液の合計は15ml となる。

^{*17} 溶離液の流速を調節する代わりに、溶離液5mlのうち2ml程度を吸引して固相抽出ディスクになじませて1~2分程度待ち、残り3mlを緩やかに吸引するか、自然に流出させてもよい。

^{*18} ホットプレートは200 程度に設定する。

^{*19} 溶離液中に含まれるヨウ化アンモニウムを十分に分解する。分解が不十分の場合、ヨウ素のマトリクス効果により著しい感度の低下を引き起こす恐れがある。

^{*20} ネプツニウム 239 を回収率補正用トレーサーとして用いた場合に実施する。

第 9 章 ネプツニウム 237 の定量

一定量のプルトニウム 242 標準溶液又はネプツニウム 239 溶液を添加した試料について、ネプツニウムを化学分離後、硝酸溶液とした測定試料を ICP-MS で測定する。ネプツニウム 237 の定量方法は、使用する回収率補正用トレーサーにより、以下の 3 つの方法に分けられる。

プルトニウム 242 トレーサー法：ネプツニウム 237 を 9.2 に従って ICP-MS により定量する。質量数 / 電荷^{*1} (以下、「m/z」という。) が 237 の強度と 242 との強度の比^{*2}からネプツニウム 237 の量を定量するプルトニウム 242 トレーサー法で行う。なお、この方法では回収率

整 E

~~内標準法 (プルトニウム 242 を用いて回収率を補正する場合)：分析工程の妥当性を判断する目安となる回収率を求める場合は、9.3 に従ってプルトニウム 242 の検量線を作成し、内標準法によりプルトニウム 242 を測定して回収率を求める。同様に、ネプツニウム 237 についても内標準法により定量する。~~

内標準法 (ネプツニウム 239 を用いて回収率を補正する場合)：9.4 に従い試料中のネプツニウム 239 からの線 (106keV 又は 278keV) を測定することによりネプツニウムの回収率を求めた後、ネプツニウム 237 を内標準法により定量する。

表 9.1 に回収率補正用トレーサーとネプツニウム 237 の放射能濃度及び回収率の求め方をまとめた。

表 9.1 回収率補正用トレーサーとネプツニウム 237 及び回収率の求め方

回収率補正用 トレーサー	²⁴² Pu	²³⁹ Np
²³⁷ Np の定量	ICP-MS ²⁴² Pu トレーサー法	ICP-MS 内標準法 (²³⁷ Np 検量線を作成)
回収率	回収率を求める必要はない。	線スペクトロメトリー 比較測定
対応する章番号	9.2	9.4

整 E

*1 通常の装置と条件では、+1 価 (Np+) を測定の対象とする。

*2 m/z が近い場合、マスバイアスの違いは無視できる。

9.2 プルトニウム 242 トレーサー法

9.2.1 試料の測定

測定に先立ち、9.1 に従って ICP-MS の機器調整を行う。

硝酸(1+13)を導入し、トーチまでの試料経路の洗浄を行う。

測定する m/z(237、242)と分解能、測定時間、くり返し測定回数などの条件設定を行う。^{*13}

ネプツニウム 237 及びプルトニウム 242 を含む溶液^{*14}を導入し、再度、感度とマス軸調整を行う。

実際の測定と同じ時間モニター測定を行い、検出下限値が 10ppq (ネプツニウム 237 : 2.6×10^{-7} Bq/ml) 程度であることを確認する。

硝酸(1+13)を導入し、トーチまでの試料経路の洗浄を行う。

測定試料溶液を導入し、m/z 237 及び 242 の強度を求める。^{*15}

整 F

9.2.2 放射能濃度の計算

m/z 237 及び 242 の測定データからネプツニウム 237 放射能濃度を次式に従って計算する。

$$A = \frac{N_s \cdot D \cdot R}{N_{add} \cdot W \cdot S} \cdot \frac{237}{242}$$

A : ネプツニウム 237 の放射能濃度(Bq/kg、Bq/L 等)

N_s : ネプツニウム 237 の正味の計数率(cps)

N_{add} : 試料中のプルトニウム 242 の正味の計数率(cps)

D : 添加したプルトニウム 242 の量(Bq)

R : ネプツニウム 237 の重量(pg)から放射能(Bq)への換算係数(2.6×10^{-5} Bq/pg)

S : プルトニウム 242 の放射能(Bq)から重量(pg)への換算係数(1.5×10^{-4} Bq/pg)

W : 供試量(kg、L 等)

ただし、降下物の分析において試料を分取した場合は、

整 15

^{*13} 測定条件設定の一例を表 9.2 に示す。

表 9.2 日本電子製 ICP-MS (二重収束型) JMS-PLASMAX2 の測定条件の一例

測定核種	m/z	印加電圧(V)	測定時間(秒)	くり返し測定回数(回)
²³⁷ Np	237	2000	60	3
²⁴² Pu	242	2000	60	3

分解能 : 500

整 F

^{*14} ネプツニウム測定後の残溶液を利用できる。

^{*15} 本分析法のウランの除染係数は 7×10^3 程度であり、ICP-MS 測定溶液中のウランが $0.1 \mu\text{g}/\text{mL}$ (ppm)まで共存しても m/z237 への影響はないが、ウランの除染を確認するため、ウラン(m/z238)をモニターすることが望ましい。

$W=1/(\text{分取前の全量})$ とする。

なお、回収率を求めたい場合は、9.3.2 に準じてプルトニウム 242 を内標準法により定量し、プルトニウム 242 添加値と比較することにより回収率を求める。

9.3 内標準法 (プルトニウム 242 ~~を用いての~~回収率を補正する求める場合)

整 E

測定に先立ち、9.1 に従って ICP-MS の機器調整を行う。

9.3.1 測定試料の調製

整 16

(1) 第 3 章から第 8 章で得られた測定試料溶液に内標準としてタリウム標準溶液 (0.625 $\mu\text{g/ml}$) 1ml を加える。

9.3.2 回収率の求め方

(1) プルトニウム標準溶液の調製方法

プルトニウム 242 0、10、50、100mBq を 50ml メスフラスコに分取する。

内標準としてタリウム標準溶液(0.625 $\mu\text{g/ml}$)1ml を加える。

硝酸(1+13)を加えて定容し、ICP-MS 測定標準溶液とする。

(2) 測定操作

m/z 242 (プルトニウム 242) 及び内標準である m/z205 (タリウム) の強度を求める。^{*16}

ICP-MS 測定標準溶液のプルトニウム 242 について、プルトニウム濃度と内標準との強度比をプロットし、検量線を作成する。

測定試料溶液のプルトニウム 242 と内標準との強度比から、プルトニウム濃度を求める。

プルトニウム濃度に溶液量を乗じてプルトニウム 242 量を求め、添加値との比から回収率を求める。

~~9.3.3 ネプツニウム 237 の定量~~

~~プルトニウム 242 を用いて内標準法で回収率を補正する場合、ネプツニウム 237 は内標準法を用いて定量する。この場合、以下に従って、ネプツニウム 237 検量線を作成し、ネプツニウム 237 を求める。~~

~~(1) ネプツニウム 237 標準溶液の調製法~~

~~ネプツニウム 237 0、10、50、100mBq を 50ml メスフラスコに分取する。~~

~~内標準としてタリウム標準溶液(0.625 $\mu\text{g/ml}$)1ml を加える。~~

~~硝酸(1+13)を加えて定容し、ICP-MS 測定標準溶液とする。~~

~~(2) ネプツニウム 237 の定量~~

整 E

^{*16} 内標準法でプルトニウム 242 の回収率を求める場合 ~~ネプツニウム 237 の定量方法が内標準法となる。従って、~~ 内標準に対応する m/z についても設定する。

~~9.3.1(2)と同様に、 $m/z237$ (ネプツニウム 237)と内標準である $m/z205$ (タリウム)の強度を求める。~~

~~ICP-MS 測定標準溶液のネプツニウム 237 について、ネプツニウム 237 濃度と内標準との強度比をプロットし、検量線を作成する。~~ 整 59

~~測定試料溶液のネプツニウム 237 と内標準との強度比からネプツニウム 237 濃度を求める。~~ 整 59

9.3.4 放射能濃度の計算

~~9.3.2及び9.3.3で得られた測定データからネプツニウム 237 放射能濃度を次式に従って計算する。~~

$$A = \frac{C \times V}{Y \times W}$$

~~A : ネプツニウム 237 の放射能濃度(Bq/kg、Bq/L 等)~~

整 17

~~C : 9.3.3(2)で求めたネプツニウム 237 の濃度(Bq/ml)~~

~~V : 定容した溶液の量(ml)~~

~~Y : 9.3.2で求めた回収率~~

~~W : 供試量(kg、L 等)~~

~~ただし、降下物の分析において試料を分取した場合は、~~

~~$W=1/(分取前の全量)$ とする。~~

9.4 内標準法 (ネプツニウム 239 を用いて回収率を補正する場合)

9.4.1 回収率の求め方

試料中のネプツニウム 239 からの 線(106keV 又は 278keV)を測定することによりネプツニウムの回収率を求める。

(1) 試薬・器具・装置

試薬 ネプツニウム 239 溶液

器具 天秤(秤量範囲 0~100g、読みとり限度 0.1mg 以下)

測定容器(U-8 容器等)

装置 n 型ゲルマニウム半導体検出器あるいは低エネルギー光子スペクトロメータ(以下 LEPS^{*17} と記す)

(2) 比較用線源の調製

^{*17} Low Energy Photon Spectrometer の略語。

ゲルマニウム半導体検出器を用いたin-situ測定法(案)への藤波委員の意見について

区分	項目	意見又は要望	理由
第2章 (p.3)	2.2 機器構成	「なお、最近では電気冷却式の・・・されている。」 脚注扱いでよいのでは？文章も変更希望 「なお、最近では電気冷却式で検出部・冷却部・MCA・制御部等が一体型のポータブルタイプも市販されている。」	冷却方法だけでなく、一体型であることも、屋外での操作簡易性の観点からメリットであると考えられるので。
第2章 (p.5)	2.4 機器校正	「本章では、・・・検出器のピーク効率及びその角度依存性を線源を用いて実測する手段について示す。」とあるが、「モンテカルロ法によるシミュレーション計算結果を利用することができる」ことを盛り込むことはできないか。	既に市販されている。
第2章 (p.5)	2.4.1 ピーク効率校正 標準点線源	「このレベルの線源は表示付認証機器として、簡単な届手で使用を開始することができる。届手にあたっては...届け出る必要がある」と誤植や繰り返しの表現があり、「...簡単な届出で使用することができる。使用にあたっては...」のように訂正したほうが良い。	誤植等がある
解説 B in-situ測定法の有効性 (p.34)	2. 初期の段階での使用について	「熟練した人員の確保が不可欠なので、初期の段階での使用は容易ではない」の趣旨が不明である。 人材確保の観点から容易ではないことと、この段階では必ずしも必須(有効)ではないことは異なると考える。	「放射性物質の環境中へ放出が終了し核種が沈着した時点以降においてin situ測定法が有効であるという趣旨がわかるような表現を検討して欲しい。」との会合意見に対する趣旨で修正されていない。
付録2 (p.79)	標題「土壤中に指数分布する放射性核種による地上1mでの線量率と線フルエンス率の関係」	「土壤中に指数分布する」を削除する。	目次の修正に伴う。