

トリチウム分析法

水産物中のトリチウム精密分析（組織自由水トリチウム）
に係る部分抜粋

平成14年改訂

文 部 科 学 省

科学技術・学術政策局

原子力安全課防災環境対策室

第3章 生物試料

生物試料は、精米、魚肉、松葉等を対象とし、主に組織自由水トリチウム(TFWT:Tissue Free Water Tritium)を分析する。また、有機結合型トリチウム(OBT:Organically Bound Tritium)については、必ずしも併せて分析する必要はないので、必要に応じて分析する。

組織自由水トリチウムとは、真空凍結乾燥法により回収される水に含まれているトリチウムであり、蒸留精製した後測定される。また、有機結合型トリチウムとは、前もって乾燥し、自由水を取り除いた試料を燃焼して回収される水に含まれるトリチウムであり、同様に蒸留精製した後測定される。

測定試料の調製にあたり、湿式分解-蒸留による試料水の精製が重要となる。

3.1 試料採取

3.1.1 採取地点及び採取頻度

①採取地点

試料の採取地点は、調査目的に合わせて設定するのが原則である。原子力施設周辺の環境モニタリングの観点から試料の採取地点を決定する際は、施設周辺の環境条件等を考慮するとともにバックグラウンドデータとなりうる比較対照地点を入れることが望ましい。

②採取頻度

試料の採取頻度は、年2～4回とする。

3.1.2 試料採取時の注意点

①採取量

試料採取量は、組織自由水トリチウムのみを分析する場合は、対象とする生物試料の含水率*を考慮して決める。また、有機結合型トリチウムも併せて分析する場合は、乾燥試料を燃焼して得られる燃焼生成水が乾燥重量の50～60%相当量であることから、燃焼生成水

*：生物試料中の水分量は、以下の資料に記載されている。

- ・四訂食品成分表：科学技術庁資源調査会編(1995)
- ・食品図鑑：女子栄養大学出版部

として少なくとも70ml程度得られるよう採取量を決める。

②試料の保存

生物試料（生）は、試料採取後速やかに「3.2 凍結乾燥法による自由水の回収」に示す凍結乾燥処理を行うことが望ましいが、複数の試料を同時期に採取した場合は以下の処理

(1)～(3)を行い保存する。

(1) 試料全量を適当な大きさに手早く裁断する。これは、大きな塊のまま凍結してしまうと、凍結乾燥中に内部が溶けることがあるためである。

(2) 生重量を測定した後、三重のビニール袋中に密封する。これは、外気中の水分が試料に付着しないようにするため及び試料中の水分が乾燥により逃げないようにするためである。

(3) 採取した試料は、蒸発や大気中の水蒸気の混入などがないように冷凍保存する。

③試料に関する記録

必要に応じ、下記の事項を記録し、保存する。

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

④トリチウム夜光時計等からの汚染

作業者の腕時計に注意する必要がある。

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

3.2 凍結乾燥法による自由水の回収

調査対象とする目的部位を分け取った後、冷凍庫で凍結させる。凍結した試料を真空乾燥^{*1}により水分（組織自由水）を取り出し、分析用試料とする。凍結真空乾燥機の一例を図3-1に示す。

- (1) 試料から目的部位を採取する。魚類は三枚や五枚におろし、筋肉や内臓に分割する。貝類は殻を取り除き、むき身にする。野菜類は根や芯を取り除き、皮をむいて適当な大きさに切る。松葉やよもぎなどは細断する^{*2}。
- (2) 水分を捕集するトラップ内は洗浄しておく。
- (2) あらかじめ風袋重量を測ったステンレス製の乾燥容器に入れて秤量する。生重量は風袋の重量と差し引きすることにより求める。
- (3) 乾燥容器に入った試料を冷凍庫で凍結させる。
- (4) 凍結真空乾燥機に凍結した試料の入った乾燥容器をセットし、凍結真空乾燥開始する。真空系がリークしていないか、系内の圧力に注意する。
- (5) 試料重量がほぼ恒量となるまで凍結真空乾燥を行う。例えば、約500gの試料であれば、約2週間で恒量となるが、必要に応じ乾燥中の重量の変化を毎日1回記録する。
- (6) コールドトラップに回収された氷試料のトラップ付着面を融解し、試料を採取する。
- (7) 採取した試料をあらかじめ重量を測った容器に移して重量を測定し、分析試料とする^{*3}。
- (8) 乾燥物の重量を測定し、乾燥率（%）を計算する。

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

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

*3：市販の凍結真空乾燥器では、水蒸気の一部がコールドトラップに回収されずに真空ポンプから排気されている。そのため、組織自由水の定量的な回収は不可能であり、最大5%位の損失が見込まれる。

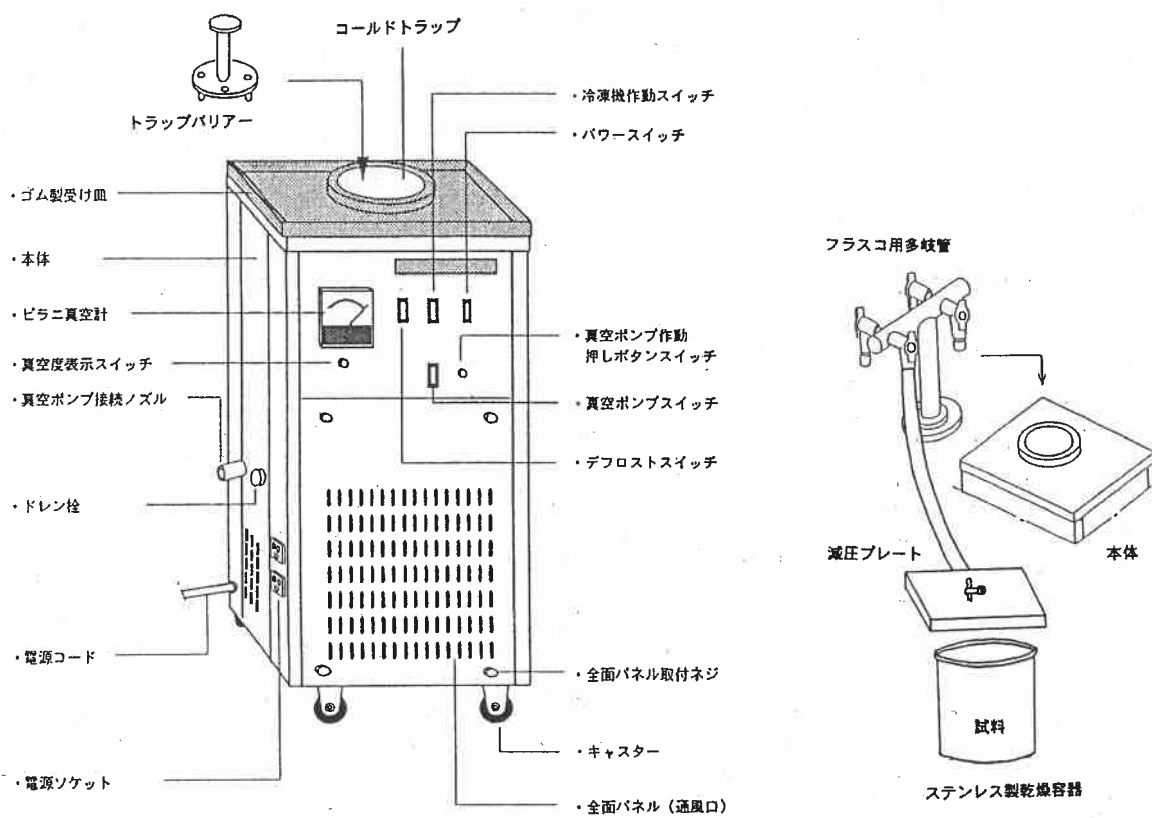


図3-1 凍結真空乾燥機の例

3.4 試料水の精製

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

3.4.1 湿式分解（還流）

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。

- ・理化学器材 100mlナス型フラスコ、ビニールテープ、径違い管、ジムロート冷却器、アルミホイル、冷却水用チューブ、マントルヒータ(100W)
電圧調節器(「スライダック」の商品名で市販されている。なお、マントルヒータに組み込まれている場合は不要である。)、スタンド
還流装置の外観を図3-5に示す。

- ・試薬 過マンガン酸カリウム(KMnO_4) : JIS試薬特級、沸石、シリカゲル

・操作

- (1) ガラス器具は予め十分に乾燥させておく。
- (2) ナス型フラスコに過マンガン酸カリウム約0.5gを加える*¹。
- (3) 分析試料約70mlを(2)のナス型フラスコに加えて振り混ぜ、過マンガン酸カリウムを十分に溶かす。
- (4) 沸石を少量加える。
- (5) ナス型フラスコに径違い管及びジムロート冷却器*²を取り付け、スタンドで固定する。
- (6) ナス型フラスコの下部にマントルヒータをセットし、電圧調節器に接続する。
- (7) 冷却水を流し、電圧調節器の電圧を65Vに設定し、還流を開始する。
- (8) マントルヒータ上部のフラスコ部分に保温用のアルミホイルを巻く。
- (9) 還流を4時間以上行う。
- (10) 過マンガン酸カリウムの色(赤紫色)が残っていない場合には添加量が少ないと考えられるので、再度添加し、(5)～(9)の操作を繰り返す。

*¹ : 試料中の有機物含量に応じて添加量を適宜調整する。魚肉類の試料燃焼水の場合は通常の3倍～5倍程度多く添加する必要がある。

*² : ジムロート冷却器の上部口の部分は、シリカゲルを充填したカラムをセットし、外部から水蒸気が入らないようにする。

(11) 還流終了後、ナス型フラスコに密栓して一晩放置する。

3.4.2 還流済み試料の蒸留

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。

- ・理化学器材 ガラス棒、pH試験紙、リービッヒ冷却器、L字管
トラップ球、100mlナス型フラスコ、アルミホイル
マントルヒータ（100W）、スタンド、冷却水用チューブ
電圧調節器（「スライダック」の商品名で市販されている。なお、マントルヒータに組み込まれている場合は不要である。）
接続用クリップ
小型蒸留装置の外観を図3-6に示す。なお、燃烧生成水の蒸留時の損失をできるだけ少なくするために小型蒸留装置を用いる。
- ・試薬 過酸化ナトリウム（ Na_2O_2 ）：顆粒状（純度95%以上）、沸石
- ・操作

- (1) ナス型フラスコを氷浴中で冷却しながら、過酸化ナトリウムを加え中和する。さらに少量加えアルカリ性にする。pH試験紙でpHを確認する。
- (2) リービッヒ冷却器をスタンドで固定し、L字管及びトラップ球を取り付け、クリップで固定する。
- (3) トラップ球の口に(1)のナス型フラスコを取り付け、L字管側には洗浄・乾燥済みの100mlナス型フラスコをセットする。
- (4) ナス型フラスコの下部にマントルヒータをセットし、電圧調節器に接続する。
- (5) マントルヒータ部分とL字管部分にアルミホイルを巻く*1。
- (6) 冷却水を流し、電圧調節器の電圧を65Vにセットし、蒸留を開始する。
- (7) 乾固あるいは乾固寸前まで全量を蒸留する。

*1：マントルヒータ部分は保温用に、L字管部分は埃等が入らないために巻く。

(8) 蒸留終了後、留出液に過マンガン酸カリウムによる着色が見られたら、再度(1)～(7)の操作を繰り返す*2、*3、*4。

(9) 留出液のpH及びUV吸収を測定し、中性であること、波長200nm付近にピークが認められないことを確認し、測定試料とする。

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

*3：ナス型フラスコに沸石を忘れずに加える。

*4：蒸留液は、洗浄・乾燥・風袋測定済みのテフロンバイアル等で受けると、後の測定試料の調製が容易である。

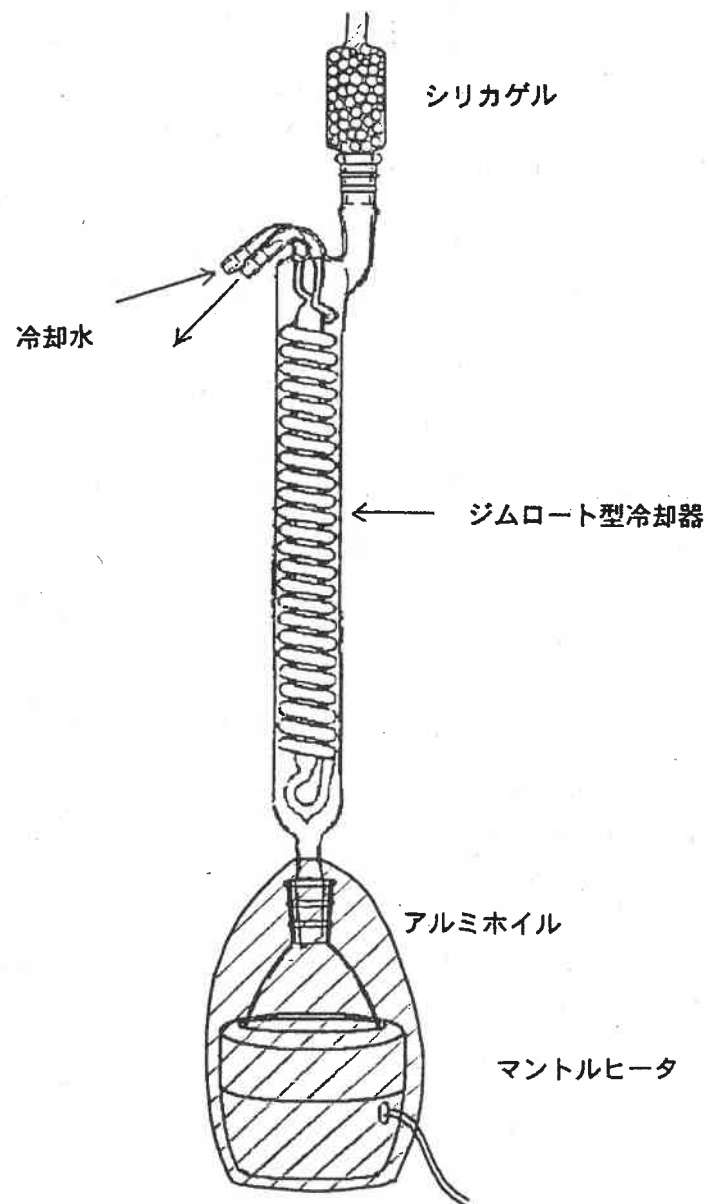


図3-5 還流装置の例

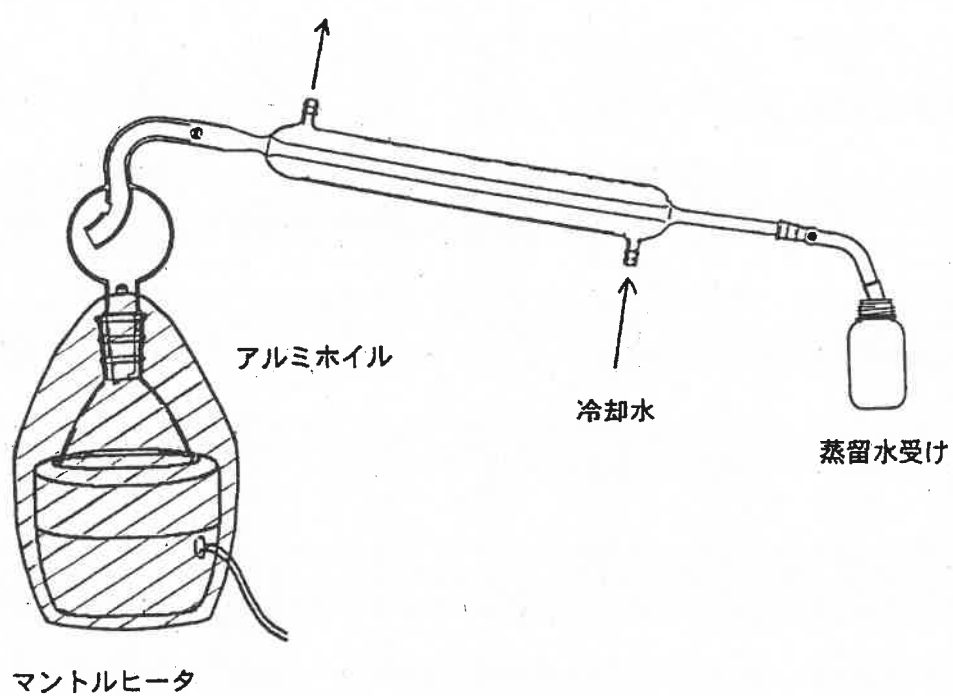


図3-6 小型蒸留装置の例

第4章 測定

第1、2及び3章で得られた試料水を、乳化シンチレータと混合して測定試料を調製し、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタを用いてトリチウムを測定する。

また、測定試料の計数効率を決定するため、あらかじめクエンチングレベルの異なるいくつかの標準試料を用いて、トリチウム計数効率とクエンチングレベルの指標値である外部標準チャンネル比の関係曲線であるクエンチング補正曲線を作成する必要がある。

4.1 測定試料の調製

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。

・理化学器材 測定バイアル

(テフロン製(容量100ml、20ml)、低カリガラス製(容量20ml)、

ポリエチレン製(容量20ml)等の容器を使用する。)

ウォーターバス(必要に応じて使用する。)

・試薬 乳化シンチレータ

(シンチゾールEX-H、ウルチマゴールドLLT等の市販品を使用する。

[解説7] 参照。)

・操作

(1) 試料水量は使用する液体シンチレーションカウンタ及び測定バイアルにより定まる最適計測液量に液体シンチレータの最適水保持率を乗じて得られた量とする^{＊1}。

具体例としては、乳化シンチレータを用い、100mlバイアルを用いた時は、試料水量40～50ml、乳化シンチレータ量60～50ml、合わせて計測量100mlとすればよい。

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

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

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

計測液量100mlの場合、使用する乳化シンチレータによっては試料水量を15～25ml程度にすると、試料水と乳化シンチレータが均一に混合せず、二相に分離する場合があるので、この範囲での混合は避けるべきである。^{*2} 計測液量20mlの場合も同様の割合で混合すればよい。

(2) 試料水量を正確に測量または測容し(水の比重: $1\text{g}/\text{cm}^3$)、バイアルに移す。

(3) 試料水に乳化シンチレータを自動ビュレット等を用いて正確に加えて混合し、(1)に示す最適計測液量とする。

(4) バイアルにフタをし、軽く振とうする。

(5) ウォーターバスを用い、バイアルを50℃前後の温湯に浸け加温しながら、混合液が一旦透明になるまで振とう混合する。加温しすぎた場合、白く乳化するが、その後冷えてくると透明になる。なお、加温する必要がなく、振り混ぜるだけで均一に混合できる乳化シンチレータもあるので使用前に取扱説明書等で確認する。

(6) バイアルの外側を蒸留水で洗浄後、ペーパータオル等で水・手垢等を拭き、冷暗所に一昼夜放置し、試料を安定させる。

(5)の振とう・混合直後に計測すると化学ルミネッセンスによる擬似計数などにより、異常に高い計数値が得られたり、計数値のバラツキが大きくなることがあるので注意する必要がある。

できれば、測定試料調製後約1週間は測定器内または16℃程度に設定したインキュベータ(恒温器)内に放置した後、測定を開始した方がより安定した計数率が得られる。

*2: 使用する乳化シンチレータの説明書を参照のこと。

4.2 バックグラウンド試料の調製

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

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

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

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

この項において、無トリチウム水以外に必要な理化学器材及び試薬は、「4.1測定試料の調製」と同じである。また、分析操作も同様である。

4.3 クエンチング補正曲線作成用標準試料の調製

クエンチング補正曲線作成用標準試料は、クエンチングレベルの異なる5～8個で1セットとなるもので、実際の測定試料の調製法に合わせた方法で作製することが望ましく、想定される測定試料のクエンチングレベルの範囲をカバーする必要がある。

含水率を変化させて作製する方法について、容量100mlの測定バイアルを用いた場合の調製法を以下に示す。

4.3.1 調製方法

この項において、次の理化学器材及び試薬が必要である。

- ・理化学器材

テフロン製バイアル(容量100ml、内ブタ付)5～8個

天秤(最小目盛0.0001gのもの)

メスシリンダー(容量20ml及び50ml)

ピペッター、チップ

ウォーターバス(必要に応じて用いる。)

- ・試薬

トリチウム標準溶液(トリチウム濃度 $1 \times 10^3 \text{ Bq/g}$ 程度のもの約10ml、

(社)日本アイソトープ協会より購入できる。)

乳化シンチレータ(例：シンチゾールEX-H、ウルチマゴールドLLT相当品)

純水(無トリチウム水でなくてもよい)

- ・操作

(1) バイアルの重量を内蓋付きで測定する。

(2) 計数率が5000cpm以上になるようにトリチウム標準溶液を入れる。含水率が増えるに従って、計数効率は低下する。

例えば、全水量10ml(トリチウム標準溶液+希釈純水、以下同じ)の場合には、計数効率は31%程度であり、全水量55mlでは計数効率23%(Aloka LSC-LB3を用いて測定した場合)程度となる。この場合、5000cpm以上にするためには、 $1 \times 10^3 \text{ Bq/g}$ の標準溶液であれば、1～2gの量を必要とする。

(3) 標準溶液を分取後、すばやく内蓋を閉め重量を測定する。その際、標準溶液の量は比重1として計算する。

- (4) 各バイアルに先の標準溶液と合わせて、10、20、30、35、40、45、50、52及び55mlとなるように純水を加える。
- (5) 各バイアルに、合計で100mlになるように乳化シンチレータを加える。調製結果の一例を表4-1に示す。
- (6) ウォーターバスを用い、バイアルを50℃前後の温湯に浸けて加温しながら、混合液が一旦透明になるまで振とう混合する。加温しすぎた場合、白く乳化するが、その後冷えてくると透明になる。なお、加温する必要がなく、振り混ぜるだけで均一に混合できる乳化シンチレータもあるので使用前に取扱説明書等で確認する。
- (7) 試料調製後、測定器内または冷暗所に一昼夜放置した後計測する*。

*：作製した標準試料の保管は、測定器内(15℃前後)と同じような冷暗所で保管する。

また、半年～1年間程度の長期にわたり保管していた標準試料は、含水率が少ない程、あるいは大きい程ゲルの状態が不安定であるため、二層に分離していたり白く濁っている場合があるので、使用する前にその状態を確認し、再度加温混合し直した後一昼夜放置して測定を開始した方がよい。

表4-1 トリチウム効率用標準試料調製シート

Total 水量 (ml)	100mlバイアル (内ブタ付き) + HTO (g)	100mlバイアル (内ブタ付き) (g)	HTO (g)	HTO 放射能量 (Bq)	HTOの減衰補正後の値 D. F. (Decay Factor) =0.965814 (1997年12月18日)				備 考
					HTO放射能量 (Bq)	計数率 (cpm)	Eff (%)	ESCR	
10	28.6808	27.4380	1.2428	632.59	610.96	13169	35.92	29.04	
20	28.8629	27.6091	1.2538	638.18	616.37	13023	35.21	28.20	
30	28.8934	27.3876	1.5058	766.45	740.25	14987	33.74	27.40	
40	29.0951	27.5884	1.5067	766.91	740.69	13847	31.16	26.52	
45	29.2862	27.5274	1.7588	895.23	864.62	15483	29.85	26.08	
50	29.8492	27.8353	2.0139	1025.1	990.03	16206	27.28	25.56	
52	30.2802	28.0149	2.2653	1153.0	1113.6	17881	26.76	25.36	
55	29.8519	27.3277	2.5242	1284.8	1240.9	18650	25.05	25.04	

効率用標準溶液の原液の濃度 : 509.00 Bq/g (1997年5月6日)

4.4 液体シンチレーションカウンタの測定条件の設定と測定

4.3で調製したクエンチング補正曲線作成用標準試料及び4.2で調製したバックグラウンド試料を用いて、トリチウム測定の最適ウィンドウ(エネルギーに相当)の設定及びクエンチング補正曲線の作成法について示す。

4.4.1 測定条件の設定

4.4.1.1 性能指数(FOM)に基づく測定条件の設定

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

$$FOM = E^2 / B$$

で定義される。この値が最大となるように、増幅器のゲイン、下限及び上限のディスクリミネータ(LLD及びULD)を設定し、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。

現在市販されている液体シンチレーションカウンタは、マルチチャネル波高分析器を内蔵したものが一般的であり、測定中にそのスペクトルを画面上で確認することができる。

以下、マルチチャネル波高分析器を内蔵した液体シンチレーションカウンタを用いた場合のトリチウム測定用チャンネルの測定ウィンドウの設定手順を示す。

(マルチチャネル波高分析器を内蔵したAloka LSC-LB2、3、5等を用いる場合の例)

①ゲインの設定

ゲインの設定は不要。トリチウム測定に最適なゲインに自動設定される。

②測定ウィンドウの設定(LLD及びULD)

- (1) 試料と同程度のクエンチングを示す標準試料(40～50%含水率)及びバックグラウンド用試料(40～50%含水率)の2試料をサンプルチェンジャーにセットする^{*1}。
- (2) 液体シンチレーションカウンタの測定条件をトリチウム測定用チャンネルに設定する。
- (3) 40%あるいは50%含水率の標準試料を10分から数十分間測定し、トリチウムのβ線スペクトルをCRT上で確認する(図4-1参照)。

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

- (4) CRT上でULDのカーソルを全スペクトルを含むエネルギーに設定し、LLDを0.1、0.2、0.3、0.4、…と変化させ、その都度計数率を求め、標準試料のトリチウム添加量(Bq)で除して計数効率を求める。これをリニアグラフ上にプロットし、計数効率が減少しはじめるLLDを見だし、そこに固定する。
- (5) カーソルをULDに切り替え、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0…10.0keVと0.5keV毎^{*2}に順次移動させ、その都度LLD、ULD間の積算カウントを記録し、計数率(cpm)を求める。
- (6) 標準試料のトリチウム添加量(Bq)で、(5)で求めた計数率を除し、計数効率(E)を求める。
- (7) リニアグラフ上にULDに対する計数効率の変化をプロットする(図4-2)。
- (8) 40～50%含水率の標準試料を検出部から取り出し、同じ含水率で調製したバックグラウンド用試料を検出部に入れ、900分間測定を行う。バックグラウンドスペクトルをCRT上で確認する(図4-1参照)。
- (9) ULDに対するバックグラウンド計数率(cpm)の変化のグラフを作成する(図4-2参照)。
- (10) ULDに対するバックグラウンド計数率(B)をグラフ上から読み取り、FOM値を計算する。
- $$FOM = E^2 / B$$
- (11) リニアグラフ上に、ULDに対するFOMの変化をプロットし、この値を最大にするULDに設定する(図4-2参照)。

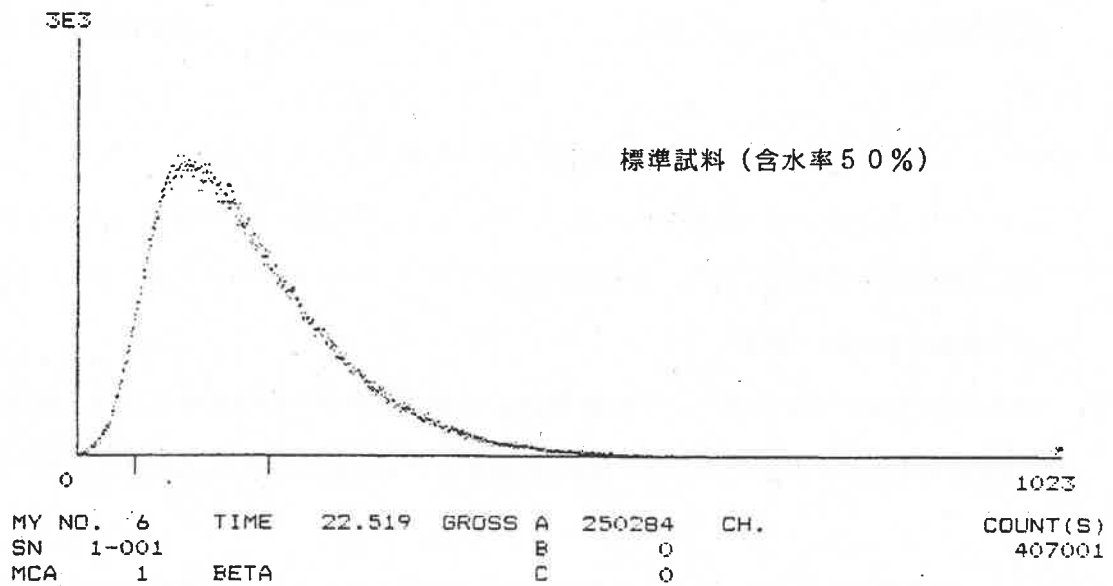
なお、最適ウィンドウ自動決定機能を有する機種の場合、上記操作による最適ウィンドウ設定を自動化することができる。操作法は、該当する液体シンチレーションカウンタの取扱説明書を参照されたい。

*2：ULDをさらに細かく0.2keV程度毎に移動させてもよい。

MY NO. 6: < WINDOW CALIBRATION > 97/12/17 17:03

STD : 59.4
VOLUME : 50.0
EFF : 0.0
START CHANNEL : 0

97/12/17 17:27



97/12/18 08:28

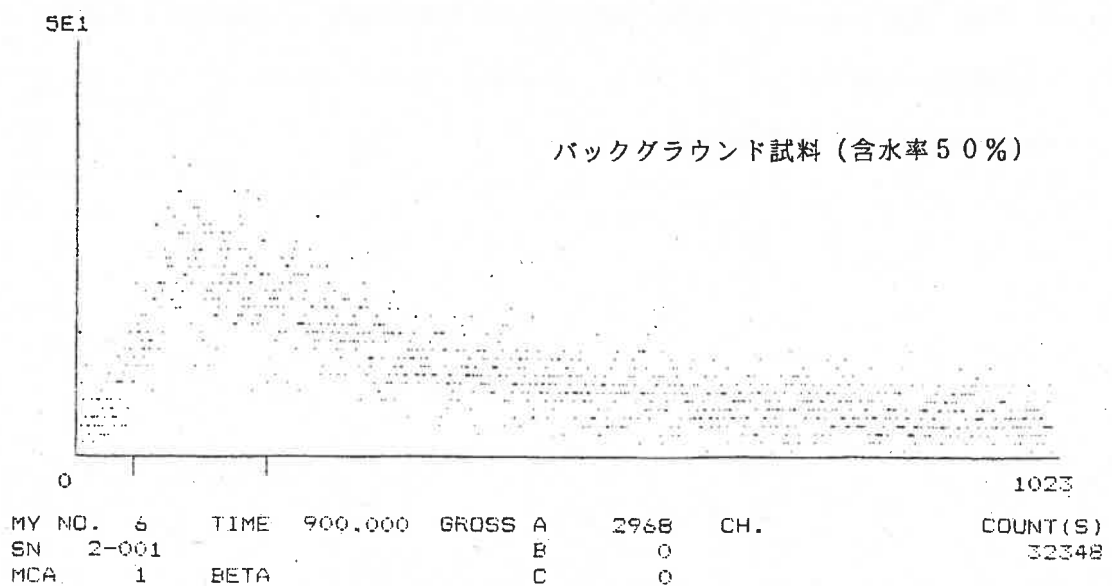


図4-1 トリチウム標準試料及びバックグラウンド試料のスペクトル例

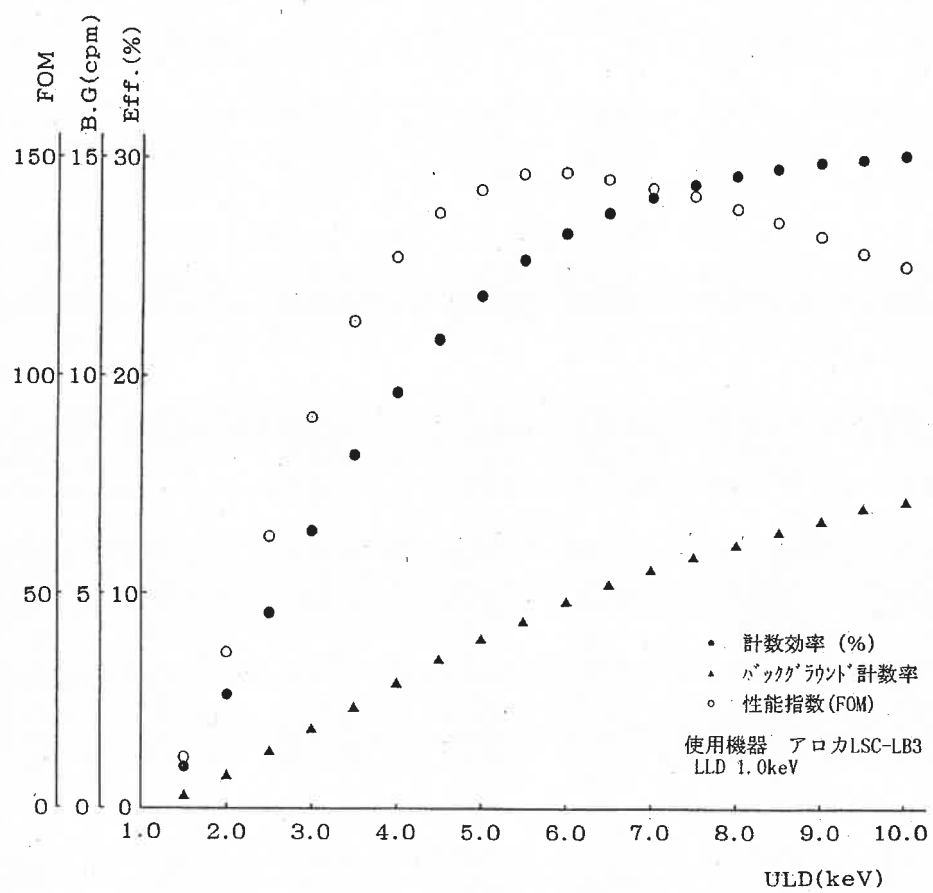


図4-2 FOMを指標とする最適ウィンドウの設定

4.4.1.2 外部標準チャンネル比測定条件の設定

試料を一定強度の γ 線源 (^{137}Cs 、 ^{226}Ra 等) で照射し、シンチレータとの相互作用で発生するコンプトン電子の波高スペクトルを用いて、その異なるエネルギー領域で観測される計数の比をクエンチングレベルの指標値として用いる方法を外部標準チャンネル比法という。

最近の液体シンチレーションカウンタは、外部標準チャンネル比(ESCR)をトリチウム測定と前後してその都度モニターすることができ、試料の計数効率の時間的変化を正確に補正することができる。

また、コンプトン電子のエネルギー分布はトリチウムのベータ線のそれよりもかなり高いので、外部標準チャンネル比測定用のチャンネルはトリチウム測定用チャンネルとは別に設定される。

以下、トリチウム測定条件の設定と同様、マルチチャンネル波高分析器を内蔵した液体シンチレーションカウンタを用いた場合の外部標準チャンネル比測定用チャンネルの測定条件の設定手順を示す。

(マルチチャンネル波高分析器を内蔵するAloka LSC-LB2、3、5等を用いる場合の例)

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(External Standard Channel Ratio(ESCR))の測定については、LLDを80~90ch程度に設定することで自動的に測定される*。

これらの測定機器は、トリチウム測定と外部標準チャンネル比(ESCR)の測定を交互に行うことができ、試料の状態を逐次モニターすることができる(図4-3)。

* : まず、外部 γ 線源 (^{137}Cs) が測定試料の近傍に挿入され、 $\gamma + \beta$ (γ 線によるコンプトン電子スペクトルと試料中のトリチウムによる β 線スペクトルの和)のスペクトルが測定(通常1分間)され、続いて外部 γ 線源が外されて β 線(トリチウムによる β 線のみ)のスペクトルが測定(通常1分間)される。次に各チャンネルにおいて、 $\gamma + \beta$ の計数値から β のみの計数値が減算され、 γ 線のみによるコンプトンスペクトルが得られる。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3:1(75%:25%)に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ESCR値としている(レベルメソッド法)。従って、この値が大きいほどクエンチングレベルが小さく、逆にこの値が小さいほどクエンチングレベルが大きいことになる。

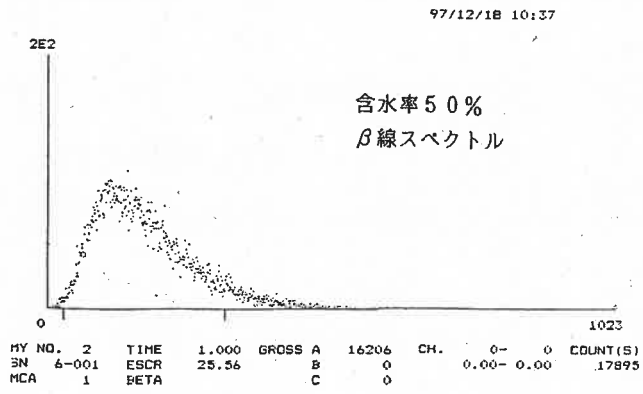
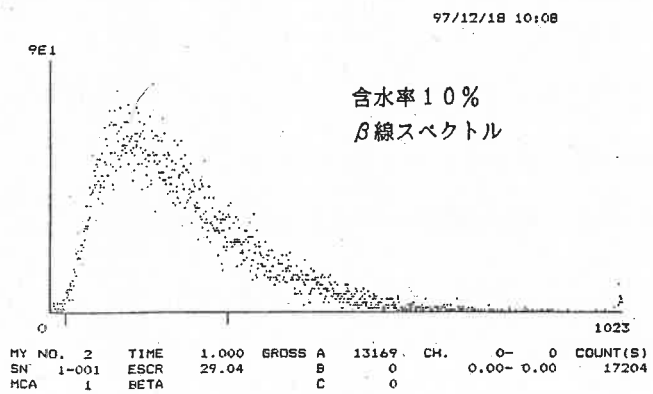
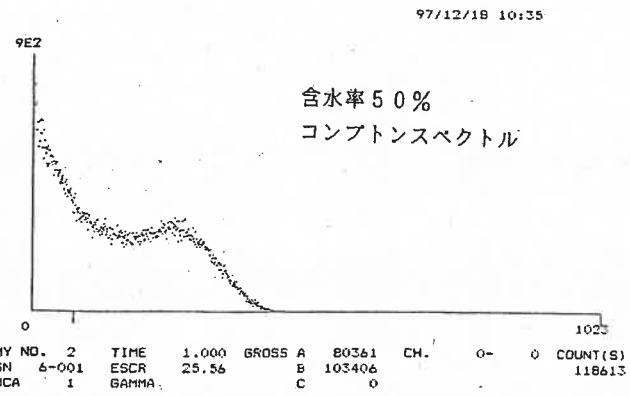
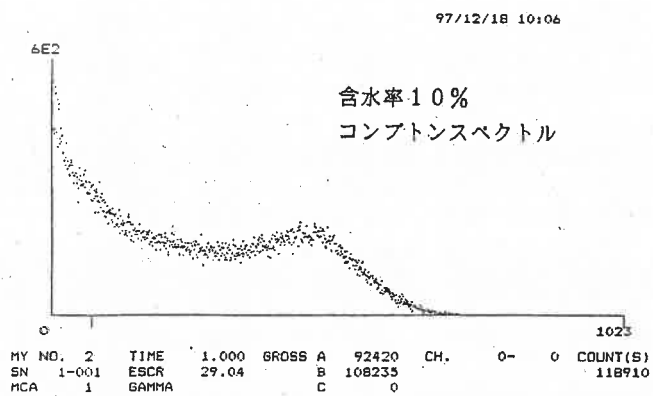


図4-3 クエンチングに伴うスペクトルの変位の一例

4.4.1.3 クエンチング補正曲線の作成

「4.3クエンチング補正曲線作成用標準試料の調製」で作製したクエンチング標準試料を、「4.4.1.2外部標準チャンネル比測定条件の設定」で設定した測定条件で測定し、トリチウムの計数効率とクエンチングレベルの指標値である外部標準チャンネル比の関係曲線を得る。

(Aloka LSC-LB2、3、5を用いた場合の例)

この場合、外部標準チャンネル比の測定は、トリチウム測定の前に行われる。得られたデータよりトリチウム計数効率と外部標準チャンネル比を算出し、クエンチング補正曲線を作成する。

- (1) 標準試料をターンテーブル上に、含水率の少ない方あるいは多い方から順番に並べる。
- (2) トリチウムの測定チャンネル (LLD、ULD) 及び外部標準チャンネル比の測定チャンネル (LLD) を、「4.4.1.1性能指数(FOM)に基づく測定条件の設定」及び「4.4.1.2外部標準チャンネル比測定条件の設定」で決定した、あるいは予め決められた測定条件に設定し直す。
- (3) 各標準試料について、トリチウム測定を10分～数十分間行い、得られた計数率(cpm)をトリチウム添加量 (Bq) で除し、計数効率 (%) を計算する。

また、トリチウム測定の前に測定される外部標準チャンネル比 (ESCR) を打ち出し結果より読み取り記録する。

- (4) リニアグラフの縦軸に計数効率(E)を、横軸に外部標準チャンネル比 (ESCR) をとり、全データをプロットし滑らかな曲線でトレースする。外部標準チャンネル比 (ESCR) を変数として、効率曲線(クエンチング補正曲線)を、2次式あるいは3次式と仮定し、最小二乗法により数値式として表示しておく (図4-4参照)。

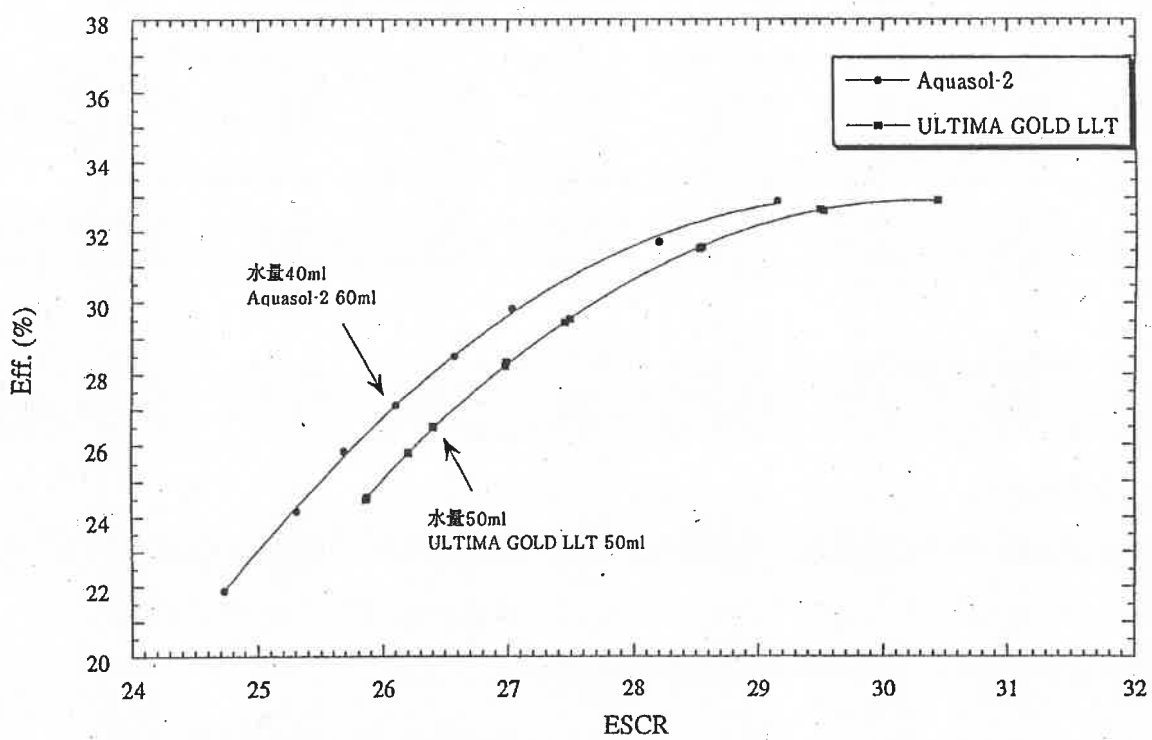


図4-4 代表的な市販乳化シンチレータを用いたクエンチング補正曲線の例

4.4.2 測定

トリチウムの測定には、液体シンチレーションカウンタを用いる。

4.4.2.1 試料の測定

(1)液体シンチレーションカウンタの測定条件を「4.4.1測定条件の設定」に従い、トリチウム測定に最適な条件に設定する。

(2)試料調製後一昼夜～一週間程度経過した未知試料及びバックグラウンド試料をターンテーブル上に並べる。この時、静電気除去スプレーを各試料に吹き付ける。

(3)各試料につき、20～50分測定を繰り返し、合計500～1000分間程度測定する。

長時間1回測定よりも、繰り返し測定が望ましく、異常値は「4.4.2.3データの棄却検定」に従い棄却する。

なお、バックグラウンド試料の全測定時間及び繰り返し測定回数は、未知試料と同様とする。

4.4.2.2 測定上の注意点

精度の高い測定を行うためには、以下の点に注意する必要がある。

①測定容器の選定

測定容器には、ポリエチレン製、ガラス(低カリガラス)製、テフロン製等がある。

低カリウムガラスバイアルは、テフロンバイアルより計数効率が高く、個体差に起因するばらつきが小さいが、バックグラウンド計数率が高い。

テフロンバイアルについては、液体シンチレーション測定専用の製品がないため、市販の汎用品を用いるが、製品の肉厚に「むら」があると計数効率に影響するので、肉厚に「むら」のないものを選別して使用する。

ポリエチレンバイアルは、バックグラウンド計数率が低く、低カリガラスバイアルより幾分高い計数効率を得られるが、有機溶媒が容器壁を透過しやすいため、長時間測定には適さない。

②測定試料の安定性

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

率が15～20%で2層に分離する場合があるのでその間の含水率は使用できない。

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

③測定室の環境

検出部付近に存在するラドン及びその娘核種の α 線による空気発光によって、特にトリチウム計測領域においてバックグラウンド計数率が高くなる場合がある。また、冬季などの乾燥期にテフロンバイアルを使用した際、静電気による擬似計数がみられる場合がある。これらの影響を小さくするため、建築材の選定、換気や湿度等の管理に注意を払う必要がある。

④化学ルミネセンス

試料調製直後に測定すると、計数値が増加することがある。これは化学ルミネセンスによるもので、そのパルス波高は極めて小さく、トリチウムのスペクトルにオーバーラップする。防止対策として、化学ルミネセンスは時間の経過とともにその大部分は指数関数的に減少するので、試料調製後一昼夜～1週間程度測定器内または16℃程度に設定したインキュベータ等の恒温器に放置してから測定を開始するとよい。

⑤静電気

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

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

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

*： 静電気除去スプレーは半導体被覆形成型（尚和化工：SB-8など）が適当である。バイアル表面が均一に濡れて、被覆膜がバイアル底面まで連続するように十分にスプレーする。

4.4.2.3 データの棄却検定

繰り返し多数回測定して得られた計数値に対して、異常値を取り除くために次のような統計処理を行う。以下、いくつかの一般的によく用いられている方法を示す。

(1) Grubbsの検定

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

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

まず、平均値 $\bar{C}$ と分散 V を次式により求める。

$$\bar{C} = (C_1 + C_2 + \dots + C_n) / n$$
$$V = \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 / (n - 1)$$

最大値 $C_{\max}$ の検定には、

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

を用いる。

また、最小値 $C_{\min}$ の検定には、

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

を用いる。この T を表4-2の値 $G(n; \alpha)$ とを比較して、 $T > G(n; \alpha)$ ならば危険率 α で異常値と判断する。

(例1) 測定を10回繰り返した結果、以下の計数値が得られた。

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

最大値254が異常値かどうか検定する。

平均値 $\bar{C} = 215.9$ 、分散 $V = 459.66$ 、最大値 $C_{\max} = 254$ から $T = 1.777$ 、

$G(10, 0.05) = 2.176$ であるから、危険率0.05 (5%) では有意と判断できない。

最小値182が異常値かどうか検定する。

平均値 $\bar{C} = 215.9$ 、分散 $V = 459.66$ 、最小値 $C_{\min} = 182$ から $T = 1.581$ 、

$G(10, 0.05) = 2.1176$ であるから、危険率0.05 (5%) では有意と判断できない。

表4-2 Grubbsの方法の棄却限界値 $G(\eta; \alpha)$

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

(2) カイ二乗検定

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

$$\chi^2 = \sum (C_i - \bar{C})^2 / \bar{C} \dots\dots\dots (1)$$

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

$$\bar{C} = \sum C_i / N \dots\dots\dots (2)$$

で与えられる。

表4-3に χ^2 分布の値を示す。自由度 (ν) = $N-1$ である。表頭の数字 (P) は χ^2 の値が表の中の数値を超える確率を表す。例えば、 $P=0.050$ ということは、計算された χ^2 値が表の中の数値を超える確率が5%であることを示している。つまり、表4-3の値を超える確率は小さく、統計学的に起こりにくい。(1)式から明らかのように、計数値が平均計数値 $\bar{C}$ よりも大きくはずれたときには、 χ^2 が大きくなる。 χ^2 の値が統計学的にはおこりにくいような大きな値になることは、そのデータに問題がある可能性を示している。また、 χ^2 値があまりに小さい場合は、データの広がり少なすぎるので、この場合もデータを疑ってみる必要がある。

(例2)

(例1)と同様、測定を10回繰り返した結果、以下の計数値が得られた。

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

(1)、(2)式より

$$\bar{C} = 215.9$$

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

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

$$\bar{C} = 211.7$$

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

となる。従って、この測定結果では5番目の数値「254」が棄却される。また、 χ^2_2 値は $P=0.975$ の場合と比べても大きいので、データは十分な広がりを持っていると判断できる。

表4-3 χ^2 分布图

$\nu \backslash P$	0.995	0.975	0.050	0.025	0.010	0.005
1	0.0043927	0.004821	3.84146	5.02389	6.63490	7.87944
2	0.010025	0.050636	5.99147	7.37776	9.21034	10.5966
3	0.071721	0.215795	7.81473	9.34840	11.3449	12.8381
4	0.206990	0.484419	9.48773	11.1433	13.2767	14.8602
5	0.411740	0.831211	11.0705	12.8325	15.0863	16.7496
6	0.675727	1.237347	12.5916	14.4494	16.8119	18.5476
7	0.989265	1.68987	14.0671	16.0128	18.4753	20.2777
8	1.344419	2.17973	15.5073	17.5346	20.0902	21.9550
9	1.734926	2.70039	16.9190	19.0228	21.6660	23.5893
10	2.15585	3.24697	18.3070	20.4831	23.2093	25.1882
11	2.60321	3.81575	19.6751	21.9200	24.7250	26.7569
12	3.07382	4.40379	21.0261	23.3367	26.2170	28.2995
13	3.56503	5.00874	22.3621	24.7356	27.6883	29.8194
14	4.07468	5.62872	23.6848	26.1190	29.1413	31.3193
15	4.60094	6.26214	24.9958	27.4884	30.5779	32.8013
16	5.14224	6.90766	26.2962	28.8454	31.9999	34.2672
17	5.69724	7.56418	27.5871	30.1910	33.4087	35.7185
18	6.26481	8.23075	28.8693	31.5264	34.8053	37.1564
19	6.84398	8.90655	30.1435	32.8523	36.1908	38.5822
20	7.43386	9.59083	31.4104	34.1696	37.5662	39.9968
21	8.03366	10.28293	32.6705	35.4789	38.9321	41.4010
22	8.64272	10.9823	33.9244	36.7807	40.2894	42.7956
23	9.26042	11.6885	35.1725	38.0757	41.6384	44.1813
24	9.88623	12.4001	36.4151	39.3641	42.9798	45.5585
25	10.5197	13.1197	37.6525	40.6465	44.3141	46.9278
26	11.1603	13.8439	38.8852	41.9232	45.6417	48.2899
27	11.8076	14.5733	40.1133	43.1944	46.9630	49.6449
28	12.4613	15.3079	41.3372	44.4607	48.2782	50.9933
29	13.1211	16.0471	42.5569	45.7222	49.5879	52.3356
30	13.7867	16.7908	43.7729	46.9792	50.8922	53.6720
40	20.7065	24.4331	55.7585	59.3417	63.6907	66.7659
50	27.9907	32.3574	67.5048	71.4202	76.1539	79.4900
60	35.5346	40.4817	79.0819	83.2976	88.3794	91.9517
70	43.2752	48.7576	90.5312	95.0231	100.425	104.215
80	51.1720	57.1532	101.879	106.629	112.329	116.321
90	59.1963	65.6466	113.145	118.136	124.116	128.299
100	67.3276	74.2219	124.342	129.561	135.807	140.169

(3) Kシグマ検定

Kは標準偏差の幅を示し、2または3とすることが多い。一連の計数値の中で、統計的ゆらぎ以上の変動を示した計数値を検定する方法である。個々の計数値がその組の平均値と比較して、標準偏差のK倍以上の差があるならば、その計数値は放射線以外の誤ったパルスを計測した確率が高いとして棄却する(図4-5)。個々の計数値と平均値との差の絶対値が $K\sigma$ より大きい確率 $P(K\sigma)$ を、代表的なKの値に対して表4-4に示す。

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

T(分)の測定をN回繰り返したとき、 $C_i(i=1, 2, \dots, N)$ が計数された。平均計数率($\bar{n}$)及びその標準偏差(σ)は次式で与えられる。

$$\bar{n} = 1/N \cdot \sum (C_i/T) = 1/N \cdot \sum n_i \quad \text{----- (3)}$$

$$\sigma = \sqrt{\sum (n_i - \bar{n})^2 / (N - 1)} \quad \text{----- (4)}$$

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

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

(例3)

(例2)の測定結果を考える。ここで、5番目の計数値254は χ^2 検定で棄却された。1回の測定時間は50分である。

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_i	193	227	239	226	(254)	217	208	204	209	182
C_i/T	3.86	4.54	4.78	4.52	5.08	4.34	4.16	4.08	4.18	3.64

9個のデータから平均値及びその標準偏差を計算すると、次のようになる。

$$\bar{n} = 4.233 \quad \sigma = 0.355$$

Kを2とおくと、 $\bar{n} + 2\sigma = 4.943$ 、 $\bar{n} - 2\sigma = 3.523$ となり、棄却される計数値はない。

表4-4 一定の偏差を超える確率

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

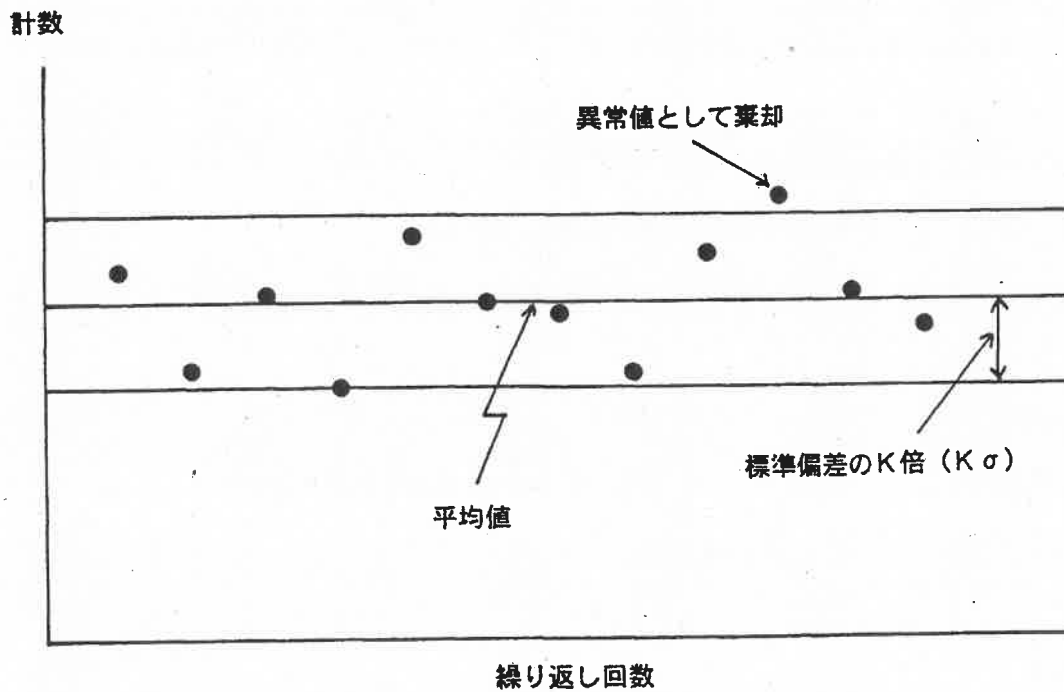


図4-5 測定値のばらつき

4.4.3 放射能濃度の計算

4.4.3.1 トリチウム濃度の計算

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

なお、計算には「4.4.2.3データの棄却検定」に従って、異常値を棄却した残りのデータを用いる。

①試料の計数率(バックグラウンドを含む)

総計数値を測定時間で除し、試料の計数率(バックグラウンドを含む)を求める。

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

ここで、 N_s ：バックグラウンドを含む総計数値(カウント)

t_s ：試料の測定時間(分)

②バックグラウンド計数率

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

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

ここで、 N_b ：バックグラウンド試料の総計数値(カウント)

t_b ：バックグラウンド試料の測定時間(分)

③正味計数率

試料の計数率よりバックグラウンド計数率を引き算し、正味計数率を求める。

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

④計数効率

試料について、トリチウム測定と交互に測定される外部標準チャンネル比(ESCR)の平均値を求める。

n 回分の測定データを用いた場合、外部標準チャンネル比は、

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

となる。

この値を、「4.4.1.3 クエンチング補正曲線の作成」に従って作成したクエンチング補正

曲線 (ESCR 値と計数効率の関係曲線) の数値式 (2次あるいは3次式) に代入し、試料の計数効率 ($Eff(\%)$) を求める。

⑤放射能濃度の算出

a) 水試料、生物試料の場合

試料中のトリチウム濃度を次式に従って求める。

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

ここで、

A : 試料採取時におけるトリチウムの放射能濃度 (Bq/L)

Eff : 計数効率 (%)

V : 供試量 (ml)

F : 半減期補正係数

$$= \left(\frac{1}{2} \right)^{(t/12.33)}$$

ただし、 t : 試料採取日から測定日までの経過時間 (年に換算)

12.33 : トリチウムの半減期 (年)

である。

b) 大気試料 (水蒸気状トリチウム) の場合

試料中のトリチウム濃度を次式に従って求める。

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

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

ここで、

C_1 : 水蒸気状トリチウム (HTO) 水の水中濃度 (Bq/L)

Eff : 計数効率 (%)

V : 供試量 (ml)、通常は40mlまたは50ml

C_{HTO} : 大気中HTO濃度 (Bq/m³—大気)

M : 大気中水分の捕集水量 (g)

Q : サンプリング流量 (m³)

F : 半減期補正係数

$$= \left(\frac{1}{2} \right)^{(t/12.33)}$$

ただし、 t : 試料採取日から測定日までの経過時間(年に換算)

12.33 : トリチウムの半減期(年)

である。

c) 大気試料 (ガス状 (HT) トリチウム) の場合

試料中のトリチウム濃度を次式に従って求める。

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

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

ここで、

C_2 : 水素ガス状トリチウム (HT) の酸化により生成されたトリチウム水の水中濃度 (Bq/L)

Eff : 計数効率 (%)

V : 供試量 (ml)、通常は 40ml または 50ml

C_m : 大気中 HT 濃度 (Bq/m³ - 大気)

P : パラジウムカラムの重量増加分 (g)

N : 酸化回収水量 (HT カラムの重量増加分) (g)

Q : サンプリング流量 (m³)

L : パラジウム触媒による酸化効率 (%)

F : 半減期補正係数

$$= \left(\frac{1}{2} \right)^{(t/12.33)}$$

ただし、 t : 試料採取日から測定日までの経過時間(年に換算)

12.33 : トリチウムの半減期(年)

である。

4.4.3.2 検出下限値

検出する限界の計数率 n_{DL} (cpm) は、正味計数率のもつ計数誤差 σ の K 倍であるとする。すなわち

$$n_{DL} = K \sigma \quad \text{----- (1)}$$

ここで、試料の全計数率を n_s (cpm)、バックグラウンド計数率を n_b (cpm)、試料及びバックグラウンドの測定時間をそれぞれ t_s , t_b (分) とすると、 n_{DL} および σ は次のように表される。

$$n_{DL} = n_s - n_b, \quad \sigma^2 = (n_s/t_s) + (n_b/t_b)$$

これを(1)式に代入し、 n_{DL} について2次方程式を解くと次のようになる。

$$n_{DL} = k/2 \left[k/t_s + \left[(k/t_s)^2 + 4n_b(1/t_s + 1/t_b) \right]^{1/2} \right]$$

検出下限値 A_{DL} (Bq/L) は次式に n_{DL} を代入することにより求められる。

$$A_{DL} = n_{DL}/60 \cdot 1/E \cdot 1/V \cdot 10^6$$

ただし、 E は計数効率(%)、 V は測定供試量(ml)である。

—計算例—

$K=3$ 、 $n_b=3.0$ cpm、 $E=25\%$ 、 $t_s=1000$ 分、 $V=50$ ml とした場合、試料の測定時間に対する検出下限値の推移を図4-6に示す。

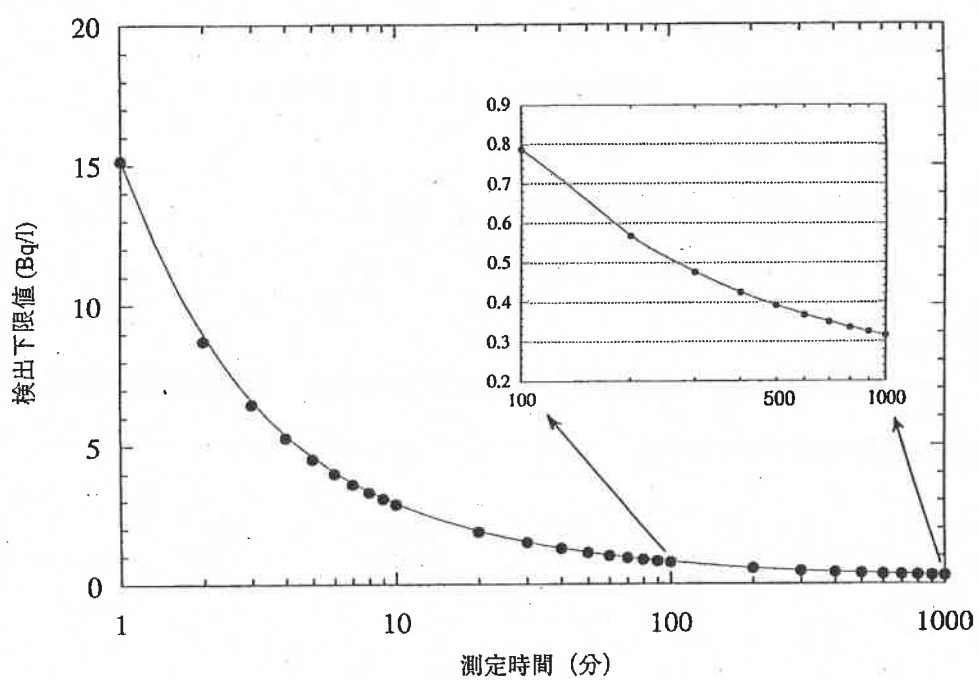


図4-6 トリチウムの検出下限値と測定時間

BG 計数率 : 3.0cpm 測定供試量 : 50ml

BG 測定時間 : 1000 分 効率 : 25 % として計算した。