

# ラジウム分析方法に関する研究

—陸水中の基礎的検討—

清水光郎・道広憲秀・宮崎 清・信森達也（放射能科）

【資 料】

## ラジウム分析方法に関する研究

—陸水中の基礎的検討—

Fundamental Study on the Analytical Method of Radium in Inland Water

清水光郎, 道広憲秀, 宮崎 清, 信森達也 (放射能科)

Mitsuo Shimizu, Kenshu Michihiro, Kiyoshi Miyazaki, and Tatsuya Nobumori

[キーワード：ラジウム分析, 陸水, 液体シンチレーション計数法]

[Key words : Radium analysis, Inland water, Liquid Scintillation Counter]

### 1 はじめに

ウラン濃縮施設周辺における環境監視の一環として、河川水・飲料水及び坑内水等の陸水中ラジウム分析を行っている。この方法は、全 $\alpha$ 放射能を低バックグラウンド $2\pi$ ガスフロー型比例計数装置で測定する方法（以下、全 $\alpha$ 計数法という）である。陸水中に存在する微量ラジウムを硫酸バリウムとして共沈捕集し、精製後に放射性同位元素である $^{133}\text{Ba}$ を用いて回収率を求め濃度補正を行う。また、全 $\alpha$ 計数法は高感度であるが、 $^{133}\text{Ba}$ を使用することから放射線障害防止法の規程する管理区域内で分析することとなり、管理区域を設定した場合は放射性同位元素の購入、取扱いに関わる管理及び廃棄処分等についての厳しい規制を受ける。

一方、 $^{133}\text{Ba}$ を使用しない液体シンチレーション計数装置によるラジウム分析方法（以下、液シン計数法という）は、微量のラジウムを硫酸バリウムとして共沈捕集後に沈殿を水溶性のリン酸塩に変えた後、シンチレーションカクテルを加えて密栓する。その後、2週間以上放置し $^{226}\text{Ra}$ と $^{222}\text{Rn}$ との間に放射平衡が成立したのち、振とうして水溶液中の $^{222}\text{Rn}$ をトルエン溶液に移行させて測定する方法である。

今回、放射性同位元素である $^{133}\text{Ba}$ を用いない環境と人にとり優しく、且つ当センターが所有する測定装置を利用したラジウム分析法を開発するために、公定法である文部科学省監修の「ラジウム分析法」<sup>1)</sup>に記載されている、液シン計数法及び全 $\alpha$ 計数法について基礎的な検討を行ったので報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 試料

実験試料には、ラジウム濃度が一定量含有する坑内水(0.0054Bq/l)及び温泉水(0.0334Bq/l)を用いた。

#### 2.2 測定方法

(装置)

- ・液シン計数法の測定装置：パッカードジャパン(株)製 TRI-2900型
- ・全 $\alpha$ 計数法の測定装置：アロカ(株)製 LBC-4311型 (測定時間)
- ・液シン計数法及び全 $\alpha$ 計数法：60分

### 3 結果及び考察

#### 3.1 液シン計数法の検討結果

##### 3.1.1 強リン酸分解の検討

公定法では濾紙上( $\text{No}5\text{C}$ )に共沈捕集した $\text{BaSO}_4$ 沈殿を白金坩堝を用いて、リン酸を加え高温バーナーによって $\text{BaSO}_4$ 沈殿を強リン酸分解を行う。しかし、白金坩堝は高額であるとともに強リン酸によって劣化するので、多量の試料を処理するルーチン検査業務へ用いることは不適當と考える。一般的に有機物分解に用いられている坩堝には、ニッケル坩堝やジルコニウム坩堝等があるが、今回は高温にも耐え強リン酸分解にも適したジルコニウム坩堝を使用した。その結果、試薬ブランクにはジルコニウム坩堝からのラジウム溶出は無かったが、高温によって熔融処理を行うためジルコニウム坩堝の劣化が著しく、使用回数に限度があった。

強リン酸によって分解したリン酸水溶液は、冷却すると凝固し蒸留水と激しく反応して発熱するので取扱いが

危険であり注意を要する。また、少量のリン酸によって素早く分解するには、ジルコニウム坩堝を高温に保つために陶器のフードを組立て有機物分解することが重要と考える。

### 3.1.2 BaSO<sub>4</sub>沈殿のマウント

吸引濾過器を用いてBaSO<sub>4</sub>沈殿を濾紙上(No5C)へ効果的にマウントを行うが、市販ガラス濾過器と特注ガラス濾過器による捕集効率を比較したものを表1に示す。

表1 ガラス濾過器による捕集効率の比較 (%)

	市販ガラス濾過器	特注ガラス濾過器
坑内水 1	57.7	94.5
坑内水 2	62.3	98.9
温泉水 1	64.7	96.7
温泉水 2	64.9	97.2

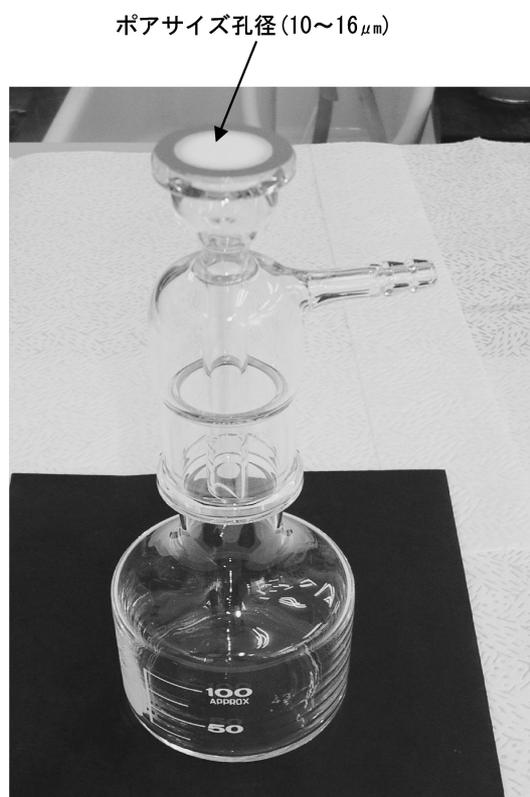


図1 特注ガラス濾過器

市販ガラス濾過器のポアサイズ(100~160 $\mu$ m)では、BaSO<sub>4</sub>沈殿が微粒子であることから濾紙を通して捕集効果が57.7%~64.9%と低くなった。一方、精密濾過分析に用いられているポアサイズ(10~16 $\mu$ m)の特注ガラス濾過器(図1)では、捕集効率が94.5%~98.9%に向上するとともに、濾過に費やす時間も短縮できた。

### 3.1.3 抽出方法の検討結果

公定法ではリン酸水溶液とトルエン系シンチレーションカクテル(有機溶媒層)溶液を測定容器のバイアル瓶(100ml)に直接封入して抽出操作を行う。しかし、当センターが保有する液体シンチレーション計数装置は、測定容器のバイアル瓶容量が全量22mlと約1/5の容量である。容積の不利を補うためには、適切な容積比を決定する必要がある。

<sup>226</sup>Ra標準溶液を0.37Bq添加した水溶液層、有機溶媒層、空気層との容積比による抽出効率の影響について図2に示す。

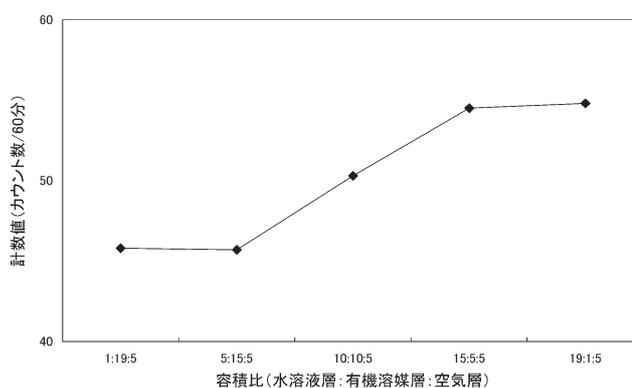


図2 容積比による抽出効率の影響(液シン計数法)

水溶液層、有機溶媒層、空気層との容積比が10:10:5までは、Rnの抽出効率がやや低下したが、その後はほぼ抽出効率は一定となった。強リン酸分解して冷却後に凝固した分解液を蒸留水で溶解するが、更にジルコニウム坩堝の洗浄には蒸留水が約1cc必要であるため、水溶液層、有機溶媒層、空気層との容積比を16:4:5の比率でバイアル瓶に封入して直接抽出を行うことに決定した。

### 3.1.4 添加回収実験

公定法を改良した分析方法を図3に示す。その分析方法により、<sup>226</sup>Ra標準溶液を0.37Bq添加した坑内水(2L)を用いて、一連操作による添加回収実験を行った結果を表2に示す。

添加回収実験では、平均92.3%(n=6)の高い回収率が得られ環境モニタリングにおける陸水中ラジウム分析方法として実用可能であると考えられた。一方、この分析方法ではBaSO<sub>4</sub>沈殿を強リン酸分解するため、溶融処理等に危険を伴い安全性に問題があると考えられた。そこで、金属と極めて安定な水溶性キレート化合物の錯体

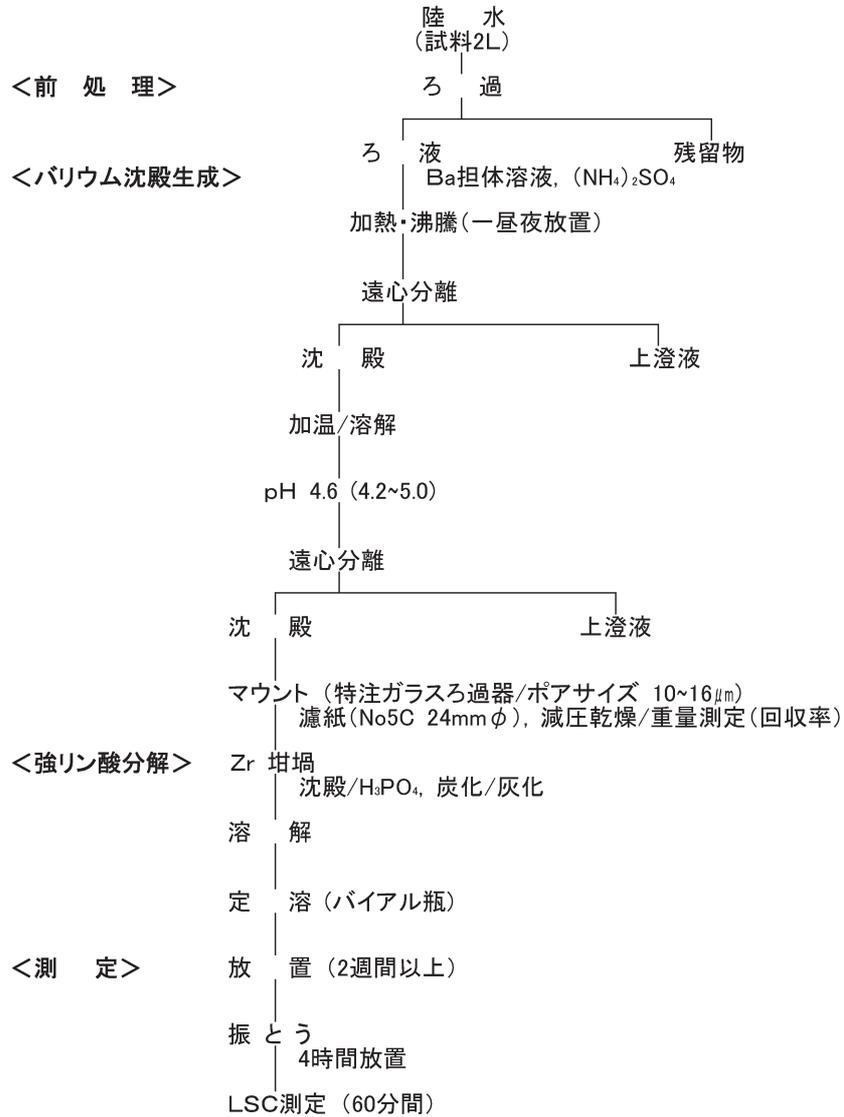


図3 液シン計数法による陸水中のラジウム分析法

表2 添加回収実験結果

	回収率 (%)
坑内水 1	91.8
坑内水 2	93.3
坑内水 3	94.0
坑内水 4	92.9
坑内水 5	91.0
坑内水 6	90.7
平均	92.3

をつくる, エチレンジアミン四酢酸ナトリウム (EDTA4Na) 試薬による分離精製を行う方法についても, 次年度に検討を行う予定である。

### 3.2 全α計数法の検討結果

#### 3.2.1 Ba担体の添加量

<sup>133</sup>Baを使用しないでBa担体を添加しBaSO<sub>4</sub>沈殿を生成させて共沈捕集し, そのBaSO<sub>4</sub>沈殿量を秤量してBaSO<sub>4</sub>沈殿の生成理論量から回収率を計算しラジウム濃度へ換算する方法を検討した。公定法ではBaSO<sub>4</sub>沈殿の生成理論量が11.4mgと少ないため, 沈殿の回収が不安定となり分析精度の低下が予想される。また, 試料中にBaイオンが存在した場合には正しい回収率が得られないことが予想される。従って高い精度によって回収率を補正するためには, BaSO<sub>4</sub>沈殿量が多いほど良いと考えられる。反対にBaSO<sub>4</sub>沈殿量を少なくすることで自己吸収が小さくなれば, 低濃度でもa線のカウンタ数が減少せず検

出感度が上昇することになる。そのため、回収率補正と自己吸収補正の両者にとって適切なBa担体の添加量を決定する必要がある。

陸水に<sup>226</sup>Ra標準溶液を0.37Bq添加し、Ba担体の添加量による $\alpha$ 線計数値（カウント数）の影響について図4に示す。

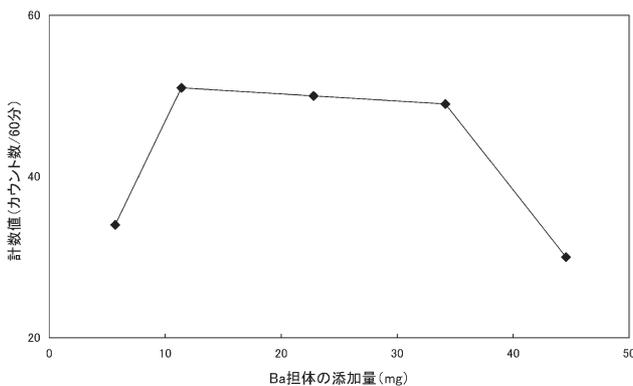


図4 Ba担体の添加量による影響（全 $\alpha$ 計数法）

Ba担体の添加量が生成理論値より少ない約5mgでは計数値が低かった。添加量が約12mgから約35mgの間では計数値は上昇し一定となったが、それ以上の添加量では計数値が極端に低下した。つまり、添加量が少ないと捕集効率が悪く、添加量が多いとBaSO<sub>4</sub>沈殿が増え、自己吸収が大きくなったことが考えられた。全 $\alpha$ 計数法は操作が安易で多数のサンプルを処理する際には優れた分析方法である。今後は捕集効率を向上させることと、同時に自己吸収補正が確実に行われるマウント条件として、Ba担体の添加量が約12mgから約35mgまでの範囲で検討したいと考える。

## 4 まとめ

放射性同位元素である<sup>133</sup>Baを使用しないで、簡便かつ高精度なラジウム分析法を確立させるために基礎的な検討を行った。

### 1) 液シン計数法による分析方法

- ・ BaSO<sub>4</sub>沈殿の強リン酸分解には、高温に耐え、且つリン酸分解にも適したジルコウム坩堝が使用できることが示唆された。
- ・ BaSO<sub>4</sub>沈殿の濾紙（No5C）へのマウントでは、ポアサイズが10～16 $\mu$ mの特注ガラス濾過器を使用し、捕集効率を向上させることができた。
- ・ バイアル瓶（22ml）に直接試料を封入し<sup>222</sup>Rnを抽出するが、容積比は16（水溶液層）：4（有機溶媒層）：5（空気層）とするのが最適であった。
- ・ 一連操作による添加回収実験では、平均92.3%（n=6）の高い回収率が得られ、陸水中ラジウム分析方法の開発の見通しが立った。

### 2) 全 $\alpha$ 計数法による分析方法

- ・ BaSO<sub>4</sub>沈殿量をプランチェットへマウントさせるためには、Ba担体の添加量は約12mgから約35mgが適正と判断された。

## 文 献

- 1) 文部科学省監修，放射能測定法シリーズ，ラジウム分析，（平成2年度）