

ラジウム分析法に関する研究 (3)

— 2π ガスフロー型比例計数装置を用いる基礎的検討—

清水光郎, 道広憲秀, 信森達也, 森上嘉亮 (放射能科)

【調査研究】

ラジウム分析法に関する研究 (3)

—2 π ガスフロー型比例計数装置を用いる基礎的検討—

Fundamental Study on the Analytical Method of Radium
Using 2 π Gas Flow Type Proportion Counter (Ⅲ)

清水光郎, 道広憲秀, 信森達也, 森上嘉亮 (放射能科)

Mitsuo Shimizu, Kenshu Michihiro, Tatsuya Nobumori, Yoshiaki Morikami

要 旨

現行法の2 π ガスフロー型比例計数装置によるラジウム分析法は、 ^{226}Ra と ^{133}Ba を用いるため管理区域内での作業が必要となる。そこで、放射性物質を使用しない方法に改良するための基礎的な検討を行った。温泉水に Ba^{2+} 担体を添加し回収後の BaSO_4 沈澱重量を秤量して化学的回収率を求める方法を試みたところ、十分な測定精度が得られた。

[キーワード：ラジウム分析, 硫酸バリウム沈澱重量, 2 π ガスフロー型比例計数装置]

[Key words : Radium analysis, Barium sulphate Precipitation weight,
2 π Gas Flow Type Proportion Counter]

1 はじめに

岡山県ではウラン濃縮施設やウラン鉱山跡地等における周辺の環境監視のためにラジウム分析を行っている。しかし、現行法の2 π ガスフロー型比例計数装置(以下、「全 α 計数装置」という。)による方法¹⁾では、放射性同位元素である ^{226}Ra と ^{133}Ba を用いるため、放射線障害防止法に規定する管理区域内での作業が必要となる。さらに、放射性同位元素の購入や取り扱いに関わる管理及び廃棄処分等の厳しい規制がかかる。また、ISO理念に基づく環境汚染の低減のためにも放射性物質を使用しないラジウム分析法^{2) 3)}が求められている。

そこで、公定法に準拠する液体シンチレーション計数法(BaSO_4 沈澱をエチレンジアミン四酢酸ナトリウム溶液で処理)によるラジウム分析法の改良を試みてほぼ確立³⁾させた。しかし、行政よりルーチン業務への応用には現行法の全 α 計数装置によるラジウム分析法の改良が妥当であるとの指摘があった。

現行法の全 α 計数装置によるラジウム分析法は、ガス置換を行うためバックグラウンドが低く保たれる。また、多試料の自動分析が可能でルーチン業務には優れた分析法である利点を生かし、放射性物質を使用しない方法に改良する基礎的な検討を行ったので報告する。

2 実験方法

2.1 全 α 計数装置による原理とその応用

全 α 計数装置による方法¹⁾は、 ^{226}Ra を Ba^{2+} 担体を用いて共沈させてから ^{226}Ra と共に子孫核種である ^{222}Rn 、 ^{218}Po 、 ^{214}Po の4核種からの α 線を測定する方法である。試料中に存在する ^{226}Ra を共沈捕集し、 BaSO_4 沈澱を分離精製するためEDTA・4Na溶液によって溶解する。その後、再沈澱させ測定試料皿にマウントして2週間以上放置することによって、妨害となる ^{224}Ra を十分減衰させてから測定を行う。ラジウム分析法の概略を図1に示すが、主に注1～注4の工程について検討を行った。

2.2 試料

試料には、陸水(^{226}Ra 濃度が 0.25Bq/L の温泉水)を用いた。

2.3 試薬

^{226}Ra 標準溶液は、 0.37Bq/ml と 0.18Bq/ml の2段階の濃度を用いた。

Ba^{2+} 担体溶液は、 $6.7\text{mg/l}(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ と $50\text{mg/ml}(\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ の2種類を用いた。

ConcHNO_3 (有害金属用)、 $\text{ConcH}_2\text{SO}_4$ (精密分析用)及びEDTA・4Na(特級)は和光純薬製を用いた。

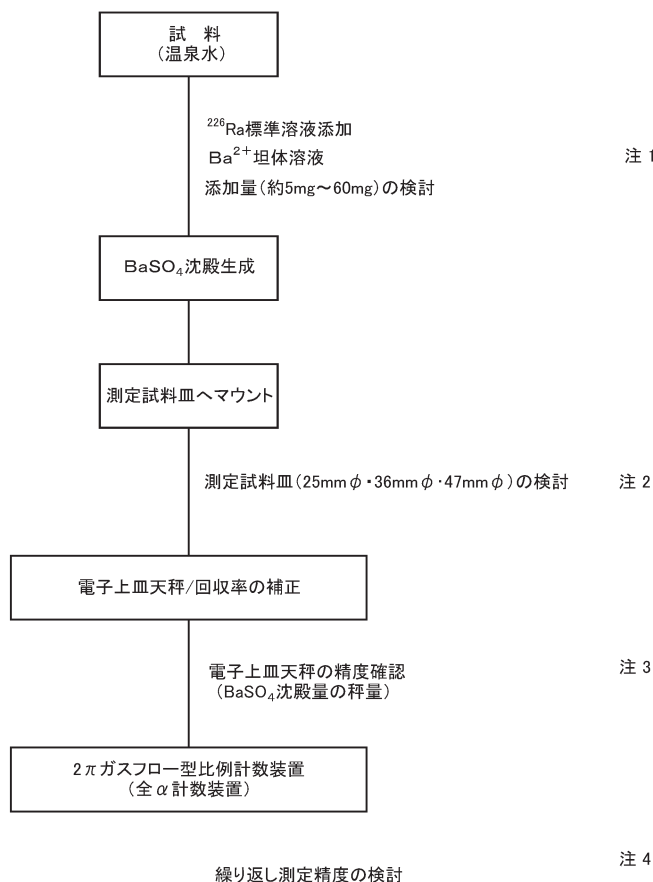


図1 2πガスフロー型比例計数装置によるラジウム分析法の概略(主な検討事項:注1~注4)

2.4 測定装置

全α計数装置には、アロカ(株)製のLBC-4311型(低バックグランド型)を使用した。検出器の径は25mmφ(薄窓なし)、計数ガスはPRガス(流量40cc/min)、測定時間は60分間により計測を行った。

2.5 電子上皿天秤

電子上皿天秤は、カールツァイス(株)製のSARTORIUS1712型を使用した。

2.6 測定試料皿

測定試料皿は、25mmφのステンレス製(市販品)、36mmφのテフロン製(特注品)及び47mmφのステンレス製(市販品)を用いた。

3 結果及び考察

3.1 Ba²⁺担体の添加量による捕集効率の検討(注1)

現行法の全α計数装置による方法は、放射性同位元素である¹³³Baを添加し波高分析装置を用いて、γ線測定を行うことにより化学的回収率の補正を行う。一方、Ba²⁺

担体を添加しBaSO₄沈殿が精度良く回収されるのなら、¹³³Baを用いなくてもBaSO₄沈殿重量と理論沈殿重量を比較して、化学的回収率の補正を行うことが可能であると考えられる。そのためには、適切なBa²⁺担体の添加量を決定する必要がある。

自己吸収を小さくするためには、添加量が少ない方が有利であるが、試料中に含まれるBa量が化学的回収率に影響を及ぼすことを低減するには、添加量が多いほど有利である。

陸水試料に²²⁶Ra標準溶液を加えたのち、Ba²⁺担体を約5mg~60mgまでの8段階で添加して、BaSO₄沈殿を生成させ重量測定を行い理論沈殿重量と比較したものを図2に示す。

Ba²⁺担体の添加量が10mg以下では捕集効率がやや低下するが、それ以上の添加量では約93%と高い捕集効率であった。このことから、BaSO₄沈殿の生成を安定化させると共に、環境試料中に微量含まれる自由由来のBaの影響を排除するためには、Ba²⁺担体の添加量が約30mg以上となる。

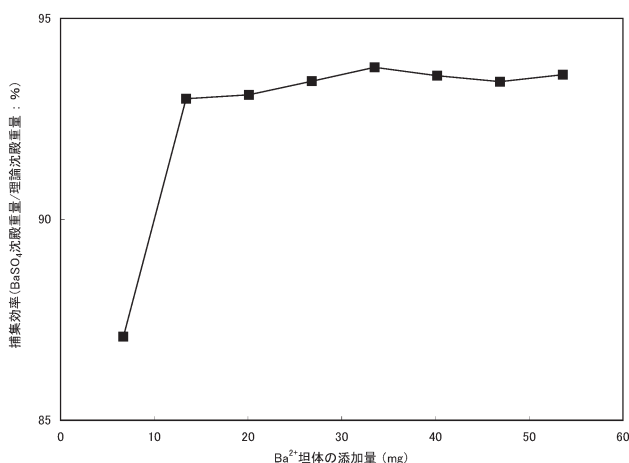


図2 Ba²⁺担体の添加量による捕集効率

3.2 測定試料皿の径の大きさによる測定効率の検討(注2)

²²⁶Ra標準溶液を加えたのち、Ba²⁺担体を約10mgから50mg添加してBaSO₄沈殿を生成させた後、BaSO₄沈殿を25mmφ、36mmφ及び47mmφの測定試料皿にマウントして全α計数装置により測定を行った。BaSO₄沈殿をマウントした測定試料皿別の単位面積重量当たりの測定効率を図3に示す。

測定効率は、25mmφ及び36mmφに比べて47mmφが顕

著に低かった。これは、測定試料皿47mmφではマウントしたBaSO₄沈殿が検出器径の25mmφよりはみ出したことによる影響と考えられた。

25mmφ、36mmφ及び47mmφとも単位面積重量当たりのBaSO₄沈殿量を増加させると測定効率は低下した。25mmφが最も著しく低下したが、単位面積重量当たりにマウントしたBaSO₄沈殿の厚みが増すことによる自己吸収の影響と推測された。そこで、BaSO₄沈殿の生成量を考慮し測定試料皿36mmφを使用することとした。また、全α計数装置の測定条件として、測定試料皿にBaSO₄沈殿を薄く均一に分散させることが、高い測定効率に繋がると考えられる。そのためには、測定試料皿を水平に細かく旋回させながらBaSO₄沈殿をマウントすることが適切である。さらに、測定試料皿の表面にグリースを散布すればBaSO₄沈殿の乾燥後の剥離現象が無くなり、BaSO₄沈殿の均一性を保つことができた。

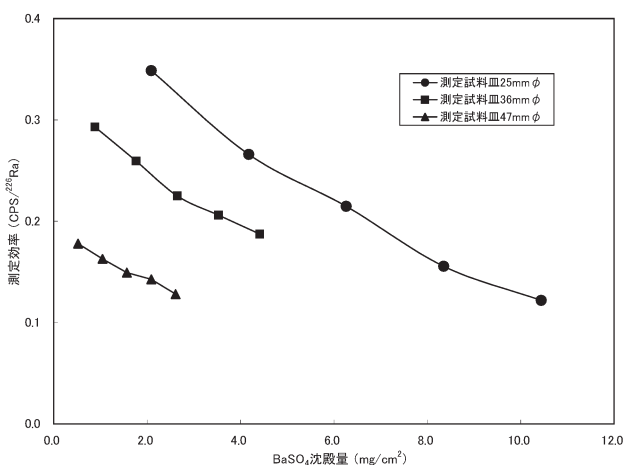


図3 測定試料皿の径の大きさ別の単位面積重量当たりの測定効率

3.3 測定試料皿36mmφを用いた²²²Rn生成

全α計数装置による方法は、²²⁶Raと共に子孫核種である²²²Rn、²¹⁸Po、²¹⁴Poの4核種からのα線を測定する必要があるが、²²⁶Raと²²²Rnとが放射平衡状態(²²²Rn生成が約95%)に達するまでには、約2週間以上が必要とされている。

²²⁶Ra標準溶液を加えたのち、Ba²⁺坦体を添加しBaSO₄沈殿を生成させ測定試料皿36mmφにマウント後、全α計数装置により測定した²²²Rn生成曲線(沈殿生成後30日経過を100%とする)と理論値⁴⁾による標準曲線を図4に示す。

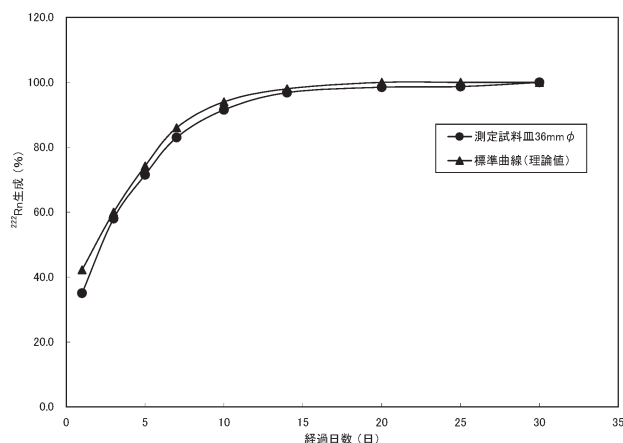


図4 測定試料皿36mmφを用いた²²²Rn生成曲線

²²²Rn生成の増加は理論値とほぼ一致していた。つまり、1日目の²²²Rn生成は約35%程度であるが、その後は徐々に増加し15日目には約95%の²²²Rn生成となり、20日目以降には約100%の²²²Rn生成となった。そこで、BaSO₄沈殿の生成後は約2週間以上放置して、²²²Rn生成が約95%に達した後に全α計数装置により測定を開始することとした。

3.4 測定精度の検討(注3・注4)

①電子上皿天秤による秤量精度の確認

BaSO₄沈殿重量と理論沈殿重量とを比較して化学的回収率を求めるために、電子上皿天秤の精度を確認した。

測定試料皿36mmφにBaSO₄沈殿をマウントして、繰り返し秤量(10回)を行ったが、変動係数は1.0%以下と小さく電子上皿天秤による秤量精度は安定していた。

②全α計数装置による繰り返し測定

全α計数装置の検出器径が25mmφであることから、測定試料皿36mmφにマウントしたBaSO₄沈殿を計測すると、測定値が不安定になることが考えられる。

そこで、²²⁶Ra標準溶液を加えたのち、Ba²⁺坦体を添加しBaSO₄沈殿を生成させ測定試料皿36mmφにマウントした。その後、検出器径の25mmφと同等の円状に繰り返し抜いた遮蔽板を用いて、測定試料皿36mmφを覆って連続計測(60min/10回)を行ったが、測定値の繰り返し変動係数は3.0%以下であった。この計測方法では計数効率が若干低下するが、長時間の計測により計数誤差を小さくすることが可能と考える。

3.5 回収率の検討

試料に²²⁶Ra標準溶液を添加して一連の操作を行ったが、回収率は93.8 ± 9.8%(n=6)で良好な結果であった。

このことから、放射性同位元素である¹³³Baを用いなくとも適切なBa²⁺担体量を添加することにより、BaSO₄沈澱重量を秤量し化学的回収率を求め²²⁶Ra濃度を補正する分析法として利用することが可能と考えられた。今後は、陸水(河川水・飲料水)、土壌(河底土・畑土・水田土及び未耕土)、生物質(野菜・精米及び樹葉)等を用いて現行法との比較検討を行う予定である。

4 まとめ

現行法の2πガスフロー型比例計数装置(全α計数装置)によるラジウム分析法を改良するため、一定量の²²⁶Ra濃度を含有する温泉水を用いた基礎的な検討を行った。

- 1) BaSO₄沈澱の生成には、Ba²⁺担体量が10mg以下ではやや低下するが、それ以上の添加量では捕集効率は良好であった。
- 2) 測定効率は、測定試料皿47mmφが顕著に低く、25mmφは自己吸収による影響が大きかった。
- 3) 測定試料皿36mmφの²²²Rn生成は、理論値とほぼ同様な曲線を示した。
- 4) 現有機種の検出器径の25mmφと同等の円状に繰り抜いた遮蔽板を用いて、測定試料皿36mmφにマウント

したBaSO₄沈澱を覆うことで、測定精度の向上が認められた。

- 5) 試料から求めた回収率は、93.8 ± 9.8% (n=6)と良好であった。
- 6) このラジウム分析法は、放射性物質を使用しない現行法の軽微な改良であるため、ルーチン業務への利用が可能である。

文 献

- 1) 文部科学省監修：放射能測定法シリーズ(19)、ラジウム分析、1990
- 2) 清水光郎、道広憲秀、宮崎 清、信森達也：ラジウム分析法に関する研究—陸水中の基礎的検討—、岡山県環境保健センター年報、31、91-94、2007
- 3) 清水光郎、道広憲秀、宮崎 清、森上嘉亮：ラジウム分析法に関する研究(2)—エチレンジアミン四酢酸ナトリウム溶液を用いる基礎的検討—、32、91-95、2008
- 4) 日本アイソトープ協会編：放射線・アイソトープ 講義と実習、丸善出版、東京、91-95、1995