

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－

Fundamental Study on the Analytical Method of Radium Using EDTA · 4Na

清水光郎, 道広憲秀, 宮崎 清, 森上嘉亮 (放射能科)

Mitsuo Shimizu, Kenshu Michihiro, Kiyoshi Miyazaki, Yoshiaki Morikami

【調査研究】

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－

Fundamental Study on the Analytical Method of Radium Using EDTA · 4Na

清水光郎, 道広憲秀, 宮崎 清, 森上嘉亮 (放射能科)

Mitsuo Shimizu, Kenshu Michihiro, Kiyoshi Miyazaki, Yoshiaki Morikami

要 旨

公定法に準拠する放射性物質を使用しない液体シンチレーション計数法によるラジウム分析法の開発を試みた。BaSO₄沈殿の処理を強リン酸によって溶解する方法は、作業に危険を伴うことからルーチン業務への採用は困難となった。そのため、BaSO₄沈殿の処理をエチレンジアミン四酢酸ナトリウム溶液に代える基礎的な検討を行った。実試料を用いた陸水、土壌及び大気浮遊塵の一連操作による回収率は良好な結果であった。

[キーワード：ラジウム分析, EDTA · 4Na溶液, 液体シンチレーション計数法]

[Key words : Radium analysis, EDTA · 4Na, Liquid Scintillation Counter]

1 はじめに

自然放射能であるラジウムは井戸水や食物等にも含まれており、その1日の摂取量は通常0.1Bq以下とされている。また、河川水には極微量であるが、地下水や温泉水には多く含まれている場合がある。三朝温泉 (鳥取県)、増富温泉 (富山県)、山城温泉 (秋田県) 及び有馬温泉 (兵庫県) 等が放射能温泉として有名である。

また、当センターでは苫田郡鏡野町上斎原人形峠に位置するウラン濃縮施設やウラン鉱山跡地等の周辺環境監視を行っている。施設の事故や異常値の発見に際して汚染源の特定や被ばく線量評価等のためにも、ウランとともにラジウムを監視測定することが重要である。

ラジウム分析法¹⁾ (放射能測定法シリーズ19) には、放射性物質 (²²⁶Ra標準溶液及び¹³³Ba) を用いて行う低バックグラウンド計数装置法 (以下、全α計数法という)、BaSO₄沈殿を強リン酸によって溶解を行う液体シンチレーション計数装置法 (以下、液シン計数法という)、ラドンガスの発生による電離箱分析法 (以下、電離箱法という)、非破壊分析によるGe半導体検出器法 (以下、Ge検出法という) 等が記載されている。

①全α計数法は、ガス置換によりバックグラウンドが低く保たれ、しかも多試料の自動分析が可能である。

②液シン計数法は、強リン酸水溶液中で²²⁶Raと²²²Rnの放射平衡を成立させ、シンチレーションカクテルにより希ガスの²²²Rnを分離して抽出するため、散逸には注意を要する。③電離箱法は、発生したラドンガスの電離作用を利用するため、測定装置等が複雑であり熟練を要する。④Ge検出法は、1サンプル当たりの測定には長時間を必要とし、一定以上の濃度でないと検出が困難であるため、主に土壌分析に用いられる等、それぞれの分析法には長所や短所がある。

当センターでは全α計数法によりラジウム分析を行っているが、²²⁶Raと¹³³Baを用いるため放射線障害防止法の規定する管理区域内においての作業が必要となる。そのため、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についての厳しい規制がかかる。その制約等を回避するために放射性物質を使用しない方法 (ISO理念に基づいた環境汚染の低減) や、有機溶媒の使用を減量化する分析法が求められている。

前報²⁾では、既存の液シン計数装置によって放射性物質を使用しない測定条件等について昨年度に報告した。しかし、液シン計数法による生成BaSO₄沈殿は、強リン酸によって溶解を行いバイアル瓶 (22ml) に封入するため、作業に危険を伴うことからルーチン業務への採用は困難となった。

そこで、強リン酸に代わる溶解処理として、金属と

極めて安定な水溶性キレート化合物の錯体を作るエチレンジアミン四酢酸ナトリウム（以下、EDTA・4Naという）を用いて、液シン計数法によるラジウム分析法の基礎的な検討を行った。

2 実験方法

2.1 液シン計数法による原理とその応用

α β 弁別機能を利用する液シン計数法は、 ^{226}Ra の子孫核種のうち ^{222}Rn 、 ^{218}Po 、 ^{214}Po の3核種の α 線を測定する方法である。 α 線の測定ではクエンチング等の影響を受けないため、検出効率がほぼ100%となる。試料中に存在する微量のラジウムを BaSO_4 沈澱として共沈捕集して、EDTA・4Na溶液によって溶解する。そのEDTA・4Na溶液をバイアル瓶に移して、トルエンベースのシンチレーションカクテルを加えて密封する。2週間以上は放置させて ^{226}Ra と ^{222}Rn が放射平衡に

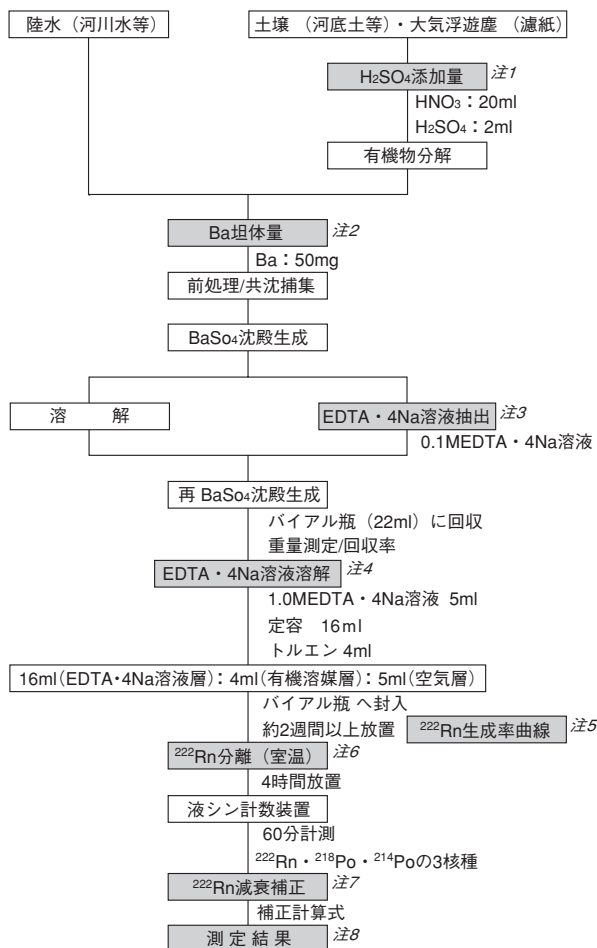


図1 液シン計数装置を応用するラジウム分析法の概略
(検討事項：注1～注8)

ほぼ達した後に、水溶液層からシンチレーションカクテル（有機溶媒層）へ ^{222}Rn を分離し移行させる。このラジウム分析法の概略を図1に示すが、注1～注8の行程について検討を行った。

2.2 試料

実試料は、陸水（河川水・温泉水・坑内水及び標準陸水）、土壌（河底土・水田土・畑土・未耕土及び標準土壌）及び大気浮遊塵（紀本電子製のハイポリウムエアサンプラーで空気を吸引した濾紙）を用いた。

2.3 試薬

^{226}Ra 標準溶液：0.37Bq/mlを用いた。

Ba担体溶液（50mg Ba/ml）： $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 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）等は和光純薬製であり、トルエン系のシンチレーションカクテルは同人化学製AL-1を用いた。

2.4 測定装置

液シン計数装置：パッカーDJジャパン(株)製 TRI-2900型

測定バイアル瓶容量：全量22ml

測定時間：60分計測

3 結果及び考察

3.1 H_2SO_4 添加量による捕集効率の検討（注1）

BaSO_4 沈澱の生成は Ba^{2+} イオンと SO_4^{2-} イオンの結合によるものなので、 BaSO_4 沈澱の生成に必要な H_2SO_4 添加量を求める。

実試料に HNO_3 (20ml)及び H_2SO_4 添加量を1ml～10mlに変化させて有機物分解を行い、生成した BaSO_4 沈澱量の影響について検討を行ったものを図2に示す。

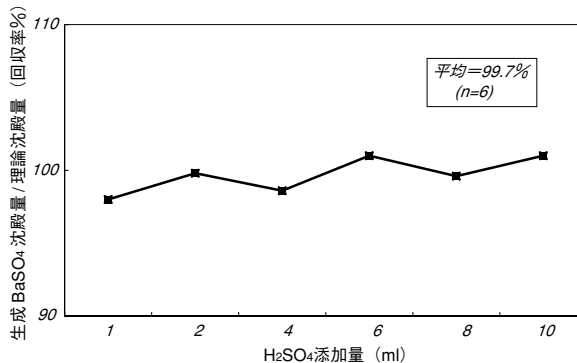


図2 H_2SO_4 添加量による BaSO_4 沈澱の影響

生成BaSO₄沈殿量と理論沈殿量から求めた平均回収率は99.7% (n=6) であり、H₂SO₄添加量の多少に関わらず、ほぼ同等のBaSO₄沈殿量が生成することが確認できた。そのため、実試料へのH₂SO₄添加量は2mlで有機物分解を行うことにした。

3.2 Ba担体量による捕集効率の検討 (注2)

全α計数法は¹³³Baを添加して、波高分析装置を用いてγ線測定を行うことにより回収率の補正を行う。一方、液シン計数法は¹³³Baを用いなくてBaSO₄沈殿重量と理論沈殿重量を比較して、回収率を求めて補正する方法である。

共沈捕集に必要なBa担体量を決定するために、EDTA・4Na溶液に²²⁶Ra標準溶液を加えBa担体量を10mg～50mgまでの5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量と比較したものを図3に示す。

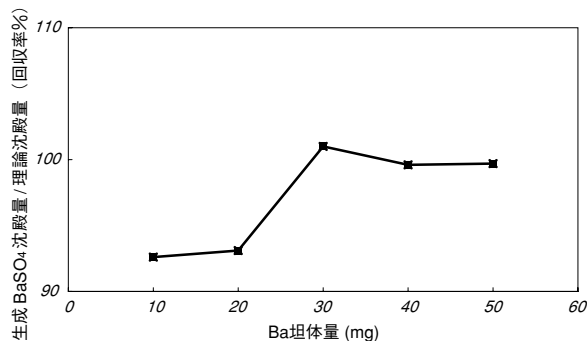


図3 Ba担体量によるBaSO₄沈殿量の影響

Ba担体量が30mg、40mg及び50mgの生成BaSO₄沈殿量では、20mgまでと比べると安定した回収率が得られた。そこで、環境試料中にBaが微量含まれていることの影響を排除するために、Ba担体量を50mgで行うことにした。

3.3 EDTA・4Na溶液による抽出効率の検討 (注3)

金属結合したものを特異的に溶出させるEDTA・4Na溶液の性質をBaSO₄沈殿の溶解に利用する。

抽出条件を決定するために、²²⁶Ra標準溶液にBa担体50mgを添加してBaSO₄沈殿を生成させ、0.1MEDTA・4Na溶液、0.3MEDTA・4Na溶液及び0.5MEDTA・4Na溶液によって抽出(抽出量:20ml/回)を行ったものを図4に示す。

0.3MEDTA・4Na溶液と0.5MEDTA・4Na溶液は、1回目(20ml)の抽出から約90%以上の抽出効率があっ

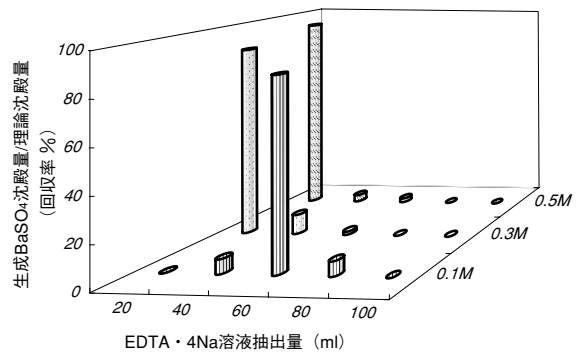


図4 EDTA・4Na溶液による抽出

た。しかし、BaSO₄沈殿を生成させるために指示薬を加えると妨害物質等が同時に抽出されたため、指示薬が脱色して終点をはっきりと確認できなかった。一方、0.1MEDTA・4Na溶液は1回目(20ml)、2回目(40ml)の抽出ではBaSO₄沈殿がほとんど生成しなかった。しかし、3回目(60ml)からは約95%以上が抽出されるとともに指示薬の脱色が起こらないことが確認できたので、0.1MEDTA・4Na溶液で抽出を行うことにした。

3.4 EDTA・4Na溶液による溶解の検討 (注4)

液シン計数法による公定法では、バイアル瓶の容量が100mlを用いて²²²Rn分離して抽出する方法である。しかし、当センターの保有する液シン計数装置はバイアル瓶容量が22mlであるため、生成BaSO₄沈殿を0.1MEDTA・4Na溶液及び0.3MEDTA・4Na溶液を用いて溶解させる条件と、昨年度求めた容積比²⁾へ応用する検討を行った。(図5)

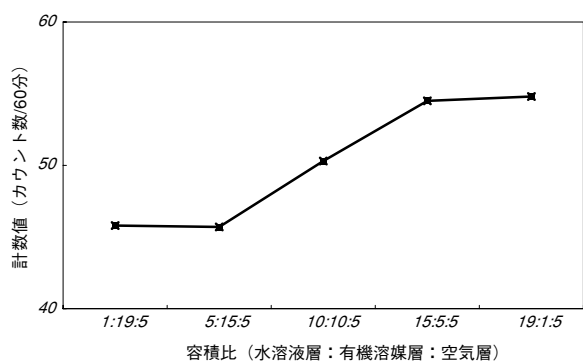


図5 容積比による抽出効率の影響 (液シン計数法)

0.1MEDTA・4Na溶液は加温しても溶解しなかった。一方、0.3MEDTA・4Na溶液は加温により徐々に溶解するが長時間を費やした。そこで、溶解時間を短縮するために、1.0MEDTA・4Na溶液を5ml加えて加温すると短時間で無色透明な溶液となった。その溶液

を抽出効率の高い容積比（水溶液層：16，有機溶媒層：4，空気層：5）にするために，蒸留水で16mlに定容（約0.3MEDTA・4Na溶液）した。次にトルエンベースのシンチレーションカクテル4 mlを加え抽出して分離を行うことにした。

3.5 ^{222}Rn 生成率の検討（注5）

^{226}Ra と ^{222}Rn とが放射平衡状態（ ^{222}Rn 生成率が約95%）に達するまでには，約2週間が必要とされている。

^{226}Ra 標準溶液を0.3MEDTA・4Na溶液，0.5MEDTA・4Na溶液及び1.0MEDTA・4Na溶液に添加し，それぞれシンチレーションカクテルを加えて振とうした。直ちに ^{222}Rn 分離を行い4時間後から測定を開始したEDTA・4Na溶液と理論値³⁾との ^{222}Rn 生成率曲線を図6に示す。

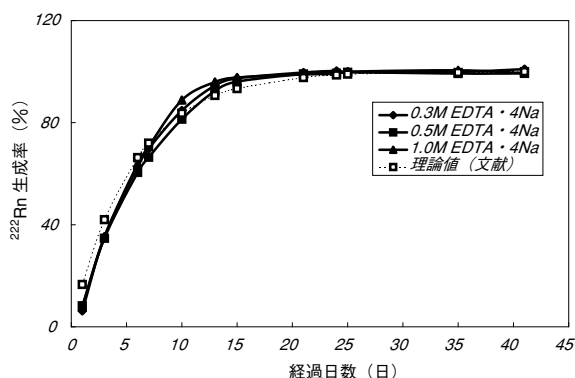


図6 EDTA・4Na溶液による ^{222}Rn 生成効率曲線

^{222}Rn 生成率の増加は，EDTA・4Na溶液の3曲線とも文献による理論値とほぼ一致した。すなわち，EDTA・4Na溶液は濃度によらず1日目の ^{222}Rn 生成率が約10%程度であるが，その後は徐々に増加して15日目には約95%の ^{222}Rn 生成率となった。また，20日目以降から約100%の ^{222}Rn 生成率となった。分析行程として1.0MEDTA・4Na溶液により BaSO_4 沈殿を溶解した後，蒸留水を加えて水溶液層を16mlに調整する。また，濃度が約0.3MEDTA・4Na溶液となるが， ^{222}Rn 生成には問題がないことが確認できた。

3.6 ^{222}Rn 分離温度の検討（注6）

一般的に ^{222}Rn の有機溶媒層への移行係数は温度に影響されると考えられている。

分離温度の条件を決定するために，実試料（陸水及び土壌）を用いてEDTA・4Na溶液による処理を行い，バイアル瓶を約2週間は放置させた。4℃の分離温度

は薬品冷蔵庫で約30分間保冷，15℃及び30℃の分離温度は恒温槽により約30分間保温して，それぞれの ^{222}Rn 分離を表1に示す。

表1 ^{222}Rn 分離温度による比較

試料	4℃分離	15℃分離	30℃分離	
陸水 (Bq/l)	1	0.148±0.004	0.153±0.005	0.145±0.004
	2	0.138±0.004	0.149±0.004	0.147±0.004
	3	0.016±0.001	0.018±0.001	0.018±0.001
	4	0.018±0.001	0.019±0.001	0.018±0.001
	5	0.352±0.007	0.349±0.006	0.378±0.007
土壌 (Bq/g)	1	1.134±0.038	1.254±0.054	1.258±0.040
	2	1.106±0.037	1.258±0.042	1.253±0.040
	3	3.542±0.029	3.462±0.029	3.612±0.029
	4	3.415±0.028	3.427±0.029	3.545±0.029
	5	0.379±0.007	0.372±0.007	0.410±0.007

陸水及び土壌の ^{222}Rn 分離温度は4℃，15℃及び30℃とも計数誤差の範囲内で良く一致しており， ^{222}Rn 分離には温度による依存がなかった。このことから，EDTA・4Na溶液から ^{222}Rn 分離を行うための温度は，室温（ ^{222}Rn 分離温度は記録）で行うことにした。

3.7 ^{222}Rn 減衰補正の検討（注7）

^{222}Rn 分離後に散逸があれば計数値への影響が考えられる。

実試料（標準土壌）を用いてEDTA・4Na溶液による処理を行った後，約2週間は放置した。シンチレーションカクテルを加えて振とう後に ^{222}Rn 分離を行い，経過日数による減衰傾向を調べたのが図7である。

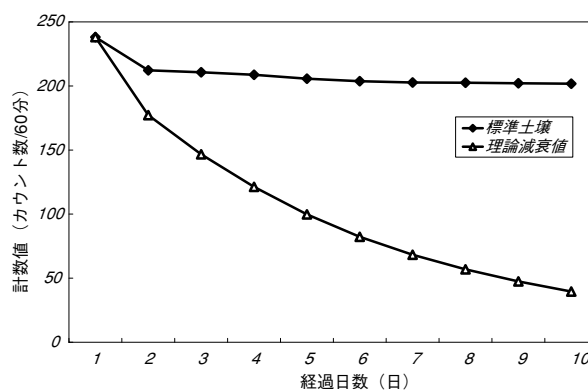


図7 ^{222}Rn 分離後の経過日数による減衰傾向

^{222}Rn 半減期は3.825日である。測定開始後から2日目にかけて計数値が僅かに減少したが，理論減衰値とは計数誤差の範囲内でほぼ一致した。しかし，3日目以後は理論減衰値に比較して緩やかであった。このことは， ^{222}Rn 分離後においても一定量の ^{222}Rn がEDTA・4Na溶液からトルエン層へ移行したものと推測され

た。そのため、分析精度の観点から²²²Rn分離後は2日間以内で計測を行う必要がある。なお、²²⁶Ra半減期は1600年であるため、再振とうすることによって²²²Rn分離を行い繰り返しの測定が可能となる。

3.8 回収率の検討（注8）

実試料（陸水、土壌及び大気浮遊塵）に²²⁶Ra標準溶液を添加して、一連操作による回収率を求めたものを表2に示す。また、従来法の全 α 計数法と本法の液シン計数法との測定値を比較したものを図8に示す。

表2 実試料を用いた添加回収実験結果 (%)

試料	陸水	土壌	大気浮遊塵
No 1	102	97.0	94.6
No 2	98.0	93.6	100
No 3	98.8	92.7	108
No 4	102	98.0	104
No 5	98.2	99.7	92.7
No 6	101	100	95.5
平均値±標準偏差	99.7±1.5	96.8±3.1	98.6±5.1

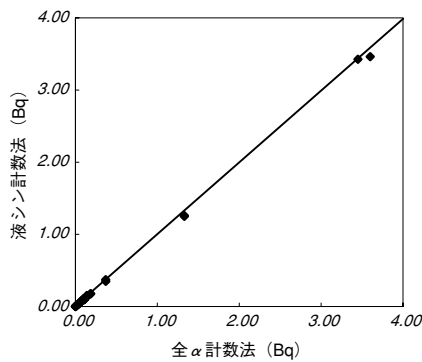


図8 全 α 計数法と液シン計数法による比較
(陸水・土壌・大気浮遊塵)

実試料による回収率は、陸水が99.7±1.5% (n=6)、土壌が96.8±3.1% (n=6)、大気浮遊塵が98.6±5.1% (n=6)であり、陸水、土壌及び大気浮遊塵とも良好な回収率であった。また、全 α 計数法と液シン計数法との測定値を比較すると、両分析法は良く一致した。

今後は、生物質（野菜、精米及び樹葉等）への応用を試みるが、樹葉には自然由来のBaが他の環境試料よりも多く含まれているので検討を行う。また、希ガスの²²²Rnを抽出するシンチレーションカクテルには有害なトルエンを用いているため、健康影響の観点から乳化シンチレータ等についても検討を行う。

4 まとめ

公定法に準拠した液シン計数法によるラジウム分析法の開発について、強リン酸に代わるEDTA・4Na溶液を用いる基礎的な検討を行った。

- 1) BaSO₄沈澱の生成には、H₂SO₄添加量が2 mlとBa担体量が50mgを用いることで良好な回収率が得られた。
- 2) 生成BaSO₄沈澱の抽出は、0.1MEDTA・4Na溶液で3回抽出を行うことにより抽出効率が向上した。
- 3) 生成BaSO₄沈澱は、1.0MEDTA・4Na溶液で加熱することにより完全に溶解できた。また、バイアル瓶の容積比については、EDTA・4Na溶液層：16、有機溶媒層：4、空気層：5が最適であった。
- 4) ²²²Rnは理論値とほぼ同様な生成曲線を示し、約2週間の放置により約95%の²²²Rn生成率となった。
- 5) ²²²Rn分離温度については、4℃、15℃及び30℃ともほぼ一致していたことから、室温で行うのが適当であった。
- 6) ²²²Rn分離後は2日間以内で計測を行うとともに、²²²Rn減衰補正計算を行う。
- 7) 実試料から求めた回収率は、陸水が99.7%、土壌が96.8%及び大気浮遊塵が98.6%と良好であった。また、全 α 計数法と液シン計数法との測定値を比較すると、両方法とも良く一致した。
- 8) EDTA・4Na溶液による生成BaSO₄沈澱の溶解は、強リン酸に比べて作業上の危険性が少ない。また、この方法は放射能測定シリーズ19に記載するラジウム分析法の組み合わせを工夫した方法である。

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) 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