一般論文

自然環境のウラン分析

溝畑 朗^{*1}, 松並忠男^{*1}, 真室哲雄^{*1}

(1977年4月11日受理)

Uranium Analysis in Natural Environment

Akira MIZOHATA,^{*1} Tadao MATSUNAMI^{*1} and Tetsuo MAMURO^{*1}

Nondestructive uranium analysis by epithermal neutron activation was confirmed to be utilized as a simple and reliable method for the determination of uranium in environmental materials such as surface soil and river sediment. In the case of surface soil, samples to be irradiated with neutrons are prepared in the following manner so that they may be satisfactorily represent the actual mean chemical compositions. From 2 to 3 kg of surface soil having been passed through a sieve to remove particles larger than 1 mm in diameter, about 5 g are taken and pulverized in a mixer-mill. About 100 mg of the pulverized soil are accurately weighed and sealed into a polyethylene bag. The samples thus prepared are wrapped in a cadmium foil and irradiated with reactor neutrons. Gamma-ray spectra of activated samples are collected 4 to 5 days after the neutron irradiation. The detection limit was found to be about 0.1 ppm for usual soil samples.

I はじめに

核原料あるいは核燃料取扱施設の周辺環境が、ウランによって汚染されているか否かを確認するために分析調査をルーチンに実施することは、汚染の可能性がきわめて小さい場合であっても、放射線管理の基本的理念から、また、地域住民の信頼を得る点からも、必要なことである。分析対象試料としては、表面土壌、川底沈積物、河川水、大気浮遊塵、水盤捕集物などが選ばれる。ウランの分析法としては、従来、容量分析法、固体蛍光法、比色分析法、分光分析法、ポーラログラフ法などの化学的方法が着目されており、これらのうち、手軽で感度の高い固体蛍光法が重用される傾向があるようである¹⁾。しかし、この方法も、他の方法と同様に、化学的

分離抽出操作を含む試料の前処理を必要とすること、蛍光強度が共存元素に影響されることなど、分析者にかなりの熟練度を要求する面をもっている。一般に、環境調査を実施する場合には、数少ない試料の分析結果に基づいて結論を出すことは危険とされ、対処すべき分析試料がある程度の数に昇ることが普通である。多数の試料について恒常的に信頼性の高い分析結果を得るためには、煩雑な化学操作を必要とする分析方法はなるべく避けるのが望ましく、少々設備経費が高くても、非破壊的、機器測定的手法を利用するのが合理的である。一般的にいうと、公害分析はできるだけ機器的分析方法を採用する方向に向かっている。

化学分析を伴わない機器測定のウラン分析方法として、NaI(Tl) シンチレーション検出器あるいは Ge(Li) 半導体検出器による γ 線スペクトロメトリーおよび機器的放射化分析 (instrumental neutron activation analysis, INAA と略す) の適用が考えられる。

前者は、きわめて簡便な方法である。HURLEY²⁾ および ADAMS ら³⁾ は、NaI(Tl) 検出器を用い、岩石中の

^{*1} 大阪府立放射線中央研究所管理室; 堺市新家町 704 (〒593)

Dept. of Health Physics and Instrumentation,
Radiation Center of Osaka Prefecture; Shinke-
cho 704, Sakai-shi, Osaka-fu.

数 ppm 程度の U および Th を定量する方法を報告した。また、恵らの報告によれば⁴⁾, 100 g 程度の土壤試料を用い, よく遮蔽された有効体積 50 cm³ 程度の Ge (Li) 検出器で数万 sec 測定したときのウラン検出限界は, 通常数 ppm である。しかし, 土壤中のウランについては, 0.1 ppm 程度まで適確に測定できることが望ましい。

後者の機器的放射化分析においては, 試料に中性子を照射して放射化し, 生成放射能を測定してウランを定量する。MANTEL ら⁵⁾ は, $^{238}\text{U}(\text{n}, \gamma)^{239}\text{U}$ および $^{232}\text{Th}(\text{n}, \gamma)^{233}\text{Th}$ の反応で生成した ^{239}U および ^{233}Th の壊変に伴って発生する X 線を Si (Li) 検出器で測定することにより, U と Th の同時分析を行なった。また, 熱中性子放射化, delayed neutron の計測は高感度で迅速なウラン分析法であるが⁶⁾, 特殊な測定装置を必要とする。上記 2 種類の方法は, いずれも迅速性においてすぐれているが, 原子炉の近傍で計測を行なう必要があるという制約はある。

本研究は, 主として土壤試料を対象として, エピサーマル中性子照射による INAA を利用する ^{238}U の定量方法を検討したものである。STEINNES は同様な方法の利用によって, 岩石試料中の U, Th などと同時に分析している⁷⁾。

II 中性子放射化試料の調製

1. 土 壤 試 料

下記のような諸点を考慮して, 中性子照射する土壤試料の量を約 100 mg とした。

- (1) 原子炉で照射するに際し, 同一の照射用カプセルに装填できる試料数。
- (2) 利用できる中性子束密度。
- (3) Ge (Li) 検出器による γ 線スペクトロメトリーに好都合な生成放射能の強さ。
- (4) 被曝線量の低減。

ところで, 100 mg という試料量は, ある地点の表面土壤の代表試料としてはあまりにも少量に過ぎるので, 次のような試料調製を行なうこととした。選定された地面において, 約 1 m² から約 2 kg の表土を採取し, これを乾燥した後篩にかけ, 粒径 1.0 mm 以上のものを除く。こうして得た比較的小さい粒度のものをよくかきまぜた後, 5 g を採り, これをガラスで内張りされた容器 (ガラスボール付き) に入れ, ミキサー・ミルに 30 分間かけて粉碎する。粉碎物を 110°C で乾燥し, このなかから約 100 mg を精密に秤量して採り, ポリエチレンの小袋に封入する。

川底沈積物についても, 上記に準じた調製方法を適用する。ただし, 分析した川底沈積物のなかには, 固い砂を含んでいてミキサー・ミルにかかる時間を 120 分としたものもあった。

2. 水 盤 試 料

水盤法は, 地表面降下物質の量を測定するのによく使用される方法である。表面土壤試料は当然大なり小なり天然のウランを含んでいて, これと区別してわずかなウラン汚染を検出するのは元来むずかしい。水盤試料も, 地表面から舞上がった土壤粒子や, 一般の工業活動その他による降下物を含んではいるが, 表面土壤試料よりもウラン汚染のモニタリングには, はるかに有効であると考えられる。ただし, 水道水は通常 1 l につき 100 mg 内外の溶存固形分を含み, これのなかのウランの寄与があると不都合であるので, 水盤に張る水および試料採取時に付着物などを洗い流すために用いる水は, 蒸留水などの純水とすべきである。

III エピサーマル中性子照射と γ 線測定

$^{238}\text{U}(\text{n}, \gamma)^{239}\text{U}$ なる反応で生成した ^{239}U は, 23.54 min の半減期で β^- 壊変して ^{239}Np になる。 ^{239}Np は 2.34 日の半減期で β^- 壊変して ^{239}Pu になり, この際種々のエネルギーの γ 線を放出する。これらの γ 線の強度を測定することによって ^{238}U の定量を行なうわけであるが, Ge (Li) 検出器によって γ 線スペクトロメトリーを行なう際に, ^{24}Na , ^{140}La をはじめ種々の生成放射性核種から放出される γ 線が妨害となって, ウラン分析の感度を低下させる。ところで, $^{238}\text{U}(\text{n}, \gamma)^{239}\text{U}$ の放射化断面積は共鳴積分が比較的大きいことから, 試料をカドミウムで包んで熱中性子を遮断して放射化することにより, 他の核種による妨害を低減することが可能である。

本研究では, エピサーマル中性子照射を下記のような方法で行なった。II-1 で述べたような方法で調製した約 100 mg の土壤試料を, NBL 標準試料 (New Brunswick Laboratory No. 76B, ウラン含有 0.0101%) および標準岩石試料 (通産省地質調査所標準岩石試料 JB-1, トリウム含有 9.0 ppm) とともに厚さ 1 mm のカドミウム箔に包んで照射用カプセルに詰め, 立教大学原子力研究所研究用原子炉 (TRIGA MARK II) の照射孔 F-24 (熱中性子束: $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, 速中性子束: $7.0 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, Cd 比 ~ 3.2) または回転試料棚 RSR (熱中性子束: $5.0 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, 速中性子束: $6.5 \times 10^{10} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, Cd 比 $3 \sim 4$) で 6 $\sim$ 12 時間照射を行なった。照射終了後 4 $\sim$ 5 日に Ge (Li) 半

導体検出器で γ 線スペクトルを測定し、分析すべき試料と標準試料との間で、主として ^{239}Np の277.60 keVおよび ^{233}Pa の311.90 keVの γ 線による光電ピークの面積を比較することにより、それぞれウランおよびトリウムの定量を行なった。

エピサーマル中性子照射の効果を調べるために、約100 mgの土壌試料(本研究所構内で採取されたもの)をF-24照射孔において、カドミウム箔に包んだ状態および包まない状態でそれぞれ4時間照射し、 γ 線スペクトルを測定した。Fig. 1は、両者の γ 線スペクトルを比較して示す。カドミウム箔で包んだ場合と包まない場合の主要生成核種の放射能を比較すると、Table 1に示すようであった。ただし、表に示されているR値は次式で定義されるものである。

$$R \text{ 値} = \frac{A(N)_{\text{epi}}}{A(N)_t} \times \frac{A(^{239}\text{Np})_t}{A(^{239}\text{Np})_{\text{epi}}}$$

ここに、 $A(N)$ は核種Nの放射能を表わし、添字epiおよびtは、それぞれカドミウム箔で包んだ場合と包まない場合を示す。放射能は、いずれも照射終了直後の値とする。カドミウムで包むことにより、 ^{239}Np の放射能を基準にとれば、もっとも妨害となる ^{24}Na の放射能は約8%に減少する。 ^{42}K 、 ^{140}La についても、放射能の減少はかなり大きい。

上述したような方法による土壌試料中のウランの定量限界は、共存元素の種類と量によってかなり影響されるが、通常の土壌試料については大体0.1 ppmと見積られる。

IV 分 析 例

Table 2に、種々の場所で採取された表面土壌および

川や池の沈積物の分析結果を示す。ただし、濃度測定値につけられている誤差は、放射化分析における計数誤差のみを表わす。ウランおよびトリウムの濃度は、採取場所によってかなり相違している。したがって、万一の汚染を検出するためには、ルーチン測定によって、ある地点から採取される試料のウラン濃度のレベルを把握しておく必要がある。トリウム濃度およびウランとトリウムの濃度比も、汚染検出に際して重要な参考となるであろう。

水盤試料についてはまだ数多くの分析結果を得ていな

Table 1 Effect of cadmium wrapping on reducing activities of induced radionuclides other than ^{239}Np .

Radionuclide	Half life	R value*
^{24}Na	15.00 h	0.078
^{42}K	12.36 h	0.11
^{76}As	26.3 h	0.93
^{82}Br	35.4 h	0.97
^{122}Sb	64.8 h	1.0
^{140}La	40.27 h	0.18
^{233}Pa	27.4 d	0.68
^{239}Np	56.4 h	1.00

* R value is defined by the following equation.

$$R \text{ value} = \frac{A(N)_{\text{epi}}}{A(N)_t} \times \frac{A(^{239}\text{Np})_t}{A(^{239}\text{Np})_{\text{epi}}}$$

where $A(N)$ means the activity of radionuclide N at a given time, and the suffix epi concerns the irradiation with Cd and the suffix t the irradiation without Cd.

Fig. 1 Gamma-ray spectra of soil samples irradiated with (lower) and without (upper) cadmium wrapping.

Table 2 Analytical results obtained on surface soil and sediment samples collected from various sites.

Sampling site	Sample	Concentration ($\mu\text{g/g}$)*		Concentration* ratio of thorium to uranium
		Uranium	Thorium	
Tokai-mura, plowed field	soil	3.2 ± 0.3	5.8 ± 0.6	1.8 ± 0.3
" , unplowed field	soil	3.1 ± 0.2	10 ± 1	3.2 ± 0.4
Yokosuka-shi, plowed field	soil	0.5 ± 0.1	1.8 ± 0.4	3.6 ± 1.1
" , unplowed field	soil	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.2	2.0 ± 0.9
" , brook	sediment	1.5 ± 0.2	5.5 ± 0.8	3.7 ± 0.7
Sakai-shi, plowed field	soil	4.3 ± 0.3	9.7 ± 0.9	2.3 ± 0.3
" , unplowed field 1	soil	5.0 ± 0.3	11 ± 1	2.2 ± 0.2
" , unplowed field 2	soil	2.8 ± 0.2	7.1 ± 0.6	2.5 ± 0.3
" , unplowed field 3	soil	2.9 ± 0.3	8.6 ± 0.8	3.0 ± 0.4
" , tennis court	soil	8.3 ± 0.6	35 ± 2	4.2 ± 0.4
Kumatori-cho, unplowed field 1	soil	2.0 ± 0.2 (2.3 ± 0.2)	7.7 ± 0.8 (7.9 ± 0.4)	3.9 ± 0.6 (3.4 ± 0.3)
" , unplowed field 2	soil	2.2 ± 0.2 (2.6 ± 0.2)	7.8 ± 0.5 (9.3 ± 0.6)	3.5 ± 0.4 (3.6 ± 0.4)
" , unplowed field 3	soil	1.9 ± 0.2	6.8 ± 0.6	3.6 ± 0.5
" , unplowed field 4	soil	2.7 ± 0.1	8.7 ± 0.3	3.2 ± 0.2
" , unplowed field 5	soil	4.2 ± 0.2	17 ± 2	4.0 ± 0.5
" , brook 1	sediment	1.5 ± 0.2	5.7 ± 0.6	3.8 ± 0.5
" , brook 2	sediment	1.6 ± 0.2	5.9 ± 0.6	3.7 ± 0.6
" , river	sediment	1.6 ± 0.2 (1.7 ± 0.2)	5.2 ± 0.6 (5.7 ± 0.6)	3.3 ± 0.6 (3.4 ± 0.5)
" , pond	sediment	1.4 ± 0.2 (1.1 ± 0.2)	4.4 ± 0.4 (4.3 ± 0.4)	3.1 ± 0.5 (3.9 ± 0.5)
Ningyo-toge, unplowed field	soil	5.9 ± 0.5	7.9 ± 0.6	1.3 ± 0.2
" , mine, out of level	soil	5.5 ± 0.4	15 ± 1	2.7 ± 0.3
" , mine, in level	soil	$2,100 \pm 100$	19 ± 3	0.0090 ± 0.0015

* Errors in activation analysis are somewhat large because the time of neutron irradiation was limited to 4 hr. The values in parentheses were obtained on samples collected about one year later. These samples were irradiated for 12 hr.

いが、たとえば、工業汚染源からかなり離れた地域にある熊取町で採取された1976年12月度の水盤試料の分析結果によると、蒸発残渣： $4.74 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{month}^{-1}$ 、ウラン降下量： $11 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{month}^{-1}$ 、トリウム降下量： $31 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{month}^{-1}$ という値が得られた。蒸発残渣中の濃度としては、ウラン： $2.4 \mu\text{g/g}$ 、トリウム： $6.6 \mu\text{g/g}$ であり、これらは熊取町周辺の表面土壌の値にほぼ等しい。

V お わ り に

通常の表面土壌試料などについて、エピサーマル中性子照射によるINAAを適用して得られるウランの検出限界は約0.1 ppmであり、この分析法がウラン汚染モニタリングに必要な感度を有することがわかった。

γ 線スペクトロメトリーによるウラン定量においては、放射平衡を仮定して計算を行なう必要があるが、本方法によれば、放射平衡の成立、不成立にかかわらずウ

ランを定量することができる。しかし、As, Br, Sb などのようにエビサーマル中性子による放射化断面積の大きい元素が試料にかなり含まれている場合には、ウランの検出感度が低下する。

参 考 文 献

- 1) 赤石 準, 矢部 明; 固体蛍光法によるウランの定量法, *JAERI-memo* 3622 (1969).
- 2) P.M. HURLEY; *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **67**, 395 (1956).
- 3) J.A.S. ADAMS, J.E. RICHARDSON and C.C. TEMPLETON; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **13**, 270 (1958).
- 4) K. MEGUMI and T. MAMURO; *Ann. Rep. Rad. Ctr. Osaka Pref.*, **16**, 28 (1975).
- 5) M. MANTEL and S. AMIEL; *Anal. Chem.*, **45**, 2393 (1973).
- 6) A.O. BRUNFELT and E. STEINNES; *Anal. Chim. Acta*, **48**, 13 (1969).
- 7) E. STEINNES; *Anal. Chem.*, **48**, 1440 (1976).