研究論文

CRT 前面ガラス中のトリウム濃度の定量

山本久夫*¹, 法村俊之*², 片瀬 彬*³, 戸村健児*⁴

(1992 年 11 月 30 日受理)

(1993 年 2 月 18 日再受理)

Measurements of Thorium Concentrations in the Front Glass of CRT

Hisao YAMAMOTO,*¹ Toshiyuki NORIMURA,*² Akira KATASE*³ and Kenji TOMURA*⁴

Concentrations of thorium are measured for the front glass of CRT (cathode ray tube) of television sets and other kinds of glass such as a laboratory dish with the radioactivation analysis. Samples are prepared from specimens of glass used in the previous experiment for uranium concentrations. Use is made of two types of sample: wafer and powder. The results measured for the thorium concentrations are shown to be 0.7–15 ppm, which are generally higher than the values of uranium concentrations of 0.2–12 ppm obtained previously. This trend is consistent with that of natural abundance for thorium and uranium in the earth's crust. Moreover, the thorium concentrations are generally higher in the glass of CRT than in the other kinds of glass. This fact accords with the tendency shown in the experiment for the uranium concentrations in the glass.

KEY WORDS: thorium, protactinium, radiation, television, cathode ray tube, glass, radioactivation analysis, neutron, gamma ray, germanium, semiconductor detector, pulse pile-up, nuclear reactor

I 緒 言

家庭内にある家具や器具などのなかで、放射線を発生させる可能性を持ったものとしてテレビジョンの CRT (cathode ray tube, 陰極線管あるいはブラウン管) が注目され、それらからの放射線量について多くの測定結果が報告されている¹⁻⁹⁾。著者らも、手近のカラーテレビジョンの CRT について、GM 計数管および Ge 半導体検出器によって、その放射線量を測定した⁹⁾。その結果、CRT 前面からは少量の放射線が放出されているが、それは前面ガラス中に含まれている放射性同位元素からのものであることがわかった。また、前面ガラスからの放射線にはこれまでに報告¹⁰⁾されていた ⁴⁰K からの γ 線の他に、ウラン系列およびトリウム系列中の核種からの放射線もあることが明らかになった⁹⁾。これらの放射線そのものの強度はきわめて微弱なものであり、人体

*¹ 産業医科大学アイソトープ研究センター; 北九州市八幡西区医生ヶ丘 1-1 (〒807)

Radioisotope Research Center, University of Occupational and Environmental Health, Japan; 1-1, Iseigaoka, Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi 807, Japan.

*² 産業医科大学医学部放射線衛生学教室; 北九州市八幡西区医生ヶ丘 1-1 (〒807)

Department of Radiation Biology and Health, School of Medicine, University of Occupational and Environmental Health, Japan; 1-1, Iseigaoka, Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi 807, Japan.

*³ 東和大学中央科学研究所; 福岡市南区筑紫丘 1-1-1 (〒815)

Tohwa Institute for Science, Tohwa University; 1-1-1, Chikushigaoka, Minami-ku, Fukuoka-shi 815, Japan.

*⁴ 立教大学原子力研究所; 横須賀市長坂 2-5-1 (〒240-01) Institute for Atomic Energy, Rikkyo University; 2-5-1, Nagasaka, Yokosuka-shi 240-01, Japan.

に直ちに影響を与えるものではないが、日常生活環境における一つの放射線源として、その由来と濃度を明らかにしておくことは保健物理学上重要である。

これまでに著者らは、まず、フィッシュントラック法を用いて各種ガラス中のウラン濃度を測定することを試みた¹¹⁾。その結果、CRT ガラスには、それ以外の普通のガラスより多くのウランが含まれているものがあることが判明した。次に、さらに多種類の CRT ガラスについてその中のウラン濃度をフィッシュントラック法および放射化分析法によって測定した¹²⁾。これら二つの方法で求めた結果はほぼ一致した。このことから、いずれの方法でもガラス中のウラン濃度が、1~3 ppm では 20~15% の精度で、また、3 ppm 以上では約 15% 以下の精度で求められることがわかった。一方、CRT ガラス以外のガラス中のウラン濃度は 1 ppm 以下であったが、CRT ガラスではその濃度は広い範囲にわたっていて、1 ppm 以下のものや、10 ppm を超えているものがあり、その他のガラスより一般に大きい値であった。そこで、本研究では、それらのガラス中のウラン濃度とトリウム濃度との関連をみるために、ウラン濃度を測定する際に試料を採取したときと同じガラス片から今回の試料を作成して、トリウム濃度を測定した。また、その結果とウラン濃度の測定結果とを比較検討した。

II トリウム濃度の測定法

トリウム濃度の定量には、放射化分析法を用いた。各試料ガラスは薄片（厚さ：平均 1.35 mm）、および粉末状とした。これらの各試料の質量 M を、あらかじめ測定した（平均約 0.5 g）。また、トリウム含有量が既知の標準試料（米国地質調査所、花崗岩標準試料 G2、トリウム濃度：25.2 ppm）を薄片試料および粉末試料にそれぞれ一つずつ配分した。それらの標準試料中のトリウムの質量 m は、3.294 および 2.475 μg であった。各試料はそれぞれ、ポリエチレン袋に封入し、これをポリプロピレン製の照射用カプセルに入れて、立教大学原子力研究所の原子炉（TRIGA II 型、100 kW）の F リング照射孔において 12 時間、中性子照射を行った。

天然に存在するトリウムは ^{232}Th だけからなり、この核種の中性子捕獲反応により生成する ^{233}Th は、次のような逐次崩壊をする。

ただし、 $T_{1/2}$ は崩壊の半減期を示す。ここで生成される ^{233}Pa は β^- 崩壊に伴って、300 keV (6.2%)、312 keV (36%)、341 keV (4.2%)、およびその他の γ 線を放出

する。これらのうち、放出率の最も大きい 312 keV の γ 線を測定の対象とした。 ^{233}Th および ^{233}Pa の半減期が、それぞれ 22 分および 27 日であることを考慮して、中性子照射終了後約 12 日間冷却した後、上記の γ 線を立教大学原子力研究所の共同利用 Ge 半導体検出器 TD-3 (EG&G ORTEC GEM-10195) で測定した。試料を検出器の窓から 70 mm の位置に固定して、50 分間測定を行った。各ガラス試料を測定し、最後に比較標準試料の測定を行った。

測定する試料が多く、測定が長時間にわたるため、標準試料と各ガラス試料の γ 線測定時刻における減衰率の相違に対する補正を行った。いま、中性子照射終了時の試料中の ^{233}Th が、すべて ^{233}Pa へ β 崩壊したと考えられる時点、すなわち 12 日間冷却後を基準として、時刻 $t=0$ とする。このときの ^{233}Pa の放射能を A_0 とすれば、時刻 t における放射能 A は

$$A = A_0 \exp(-\lambda t) \quad (1)$$

によって計算される。ただし、 λ は崩壊定数で $\lambda = 0.6931/T_{1/2}$ である。本研究では、すべての試料が同じ条件で照射されるので、 $t=0$ における各試料中の ^{233}Pa の放射能 A_0 の比は、各試料中の ^{232}Th の含有量の比に等しい。そこで、時刻 t_1 から t_2 まで測定した時の計数値 C は、 η を計数効率とすれば、次のようになる。

$$C = \eta \int_{t_1}^{t_2} A_0 \exp(-\lambda t) dt \\ = \frac{\eta A_0}{\lambda} [\exp(-\lambda t_1) - \exp(-\lambda t_2)] \quad (2)$$

これから A_0 は

$$A_0 = \frac{C \lambda}{\eta [\exp(-\lambda t_1) - \exp(-\lambda t_2)]} \quad (3)$$

となる。比較標準試料およびガラス試料の $t=0$ における放射能をそれぞれ A_{0S} および A_{0G} とすると、トリウム濃度 $Q[\text{ppm}]$ は

$$Q = \frac{A_{0G} \cdot m}{A_{0S} \cdot M} \quad (4)$$

として求められる。ここで、 m は標準試料中のトリウムの質量 [μg]、 M は未知試料の質量 [g] である。

III 結果及び考察

試料として 8 種類の CRT 前面ガラス（いずれも、国産のカラーテレビジョンに使用されていたもの）と、その他のガラスとして窓ガラス、シャーレおよび顕微鏡用スライドガラスの合計 11 種類について、上述の放射化分析法によってトリウム濃度の定量を行った。これらのガラス試料はすべて、前報¹²⁾でウラン濃度を測定した場

Fig. 1 A typical energy spectrum of γ -rays emitted from the front glass of CRT irradiated by neutrons, measured with a Ge semiconductor detector. A peak is clearly shown for γ -rays (312 keV, 36%) emitted from ^{233}Pa created through β -decay of ^{233}Th . The nucleus of ^{233}Th is produced by an (n, γ) reaction of ^{232}Th (natural abundance: 100%). Both sides of the peak are flat enough to evaluate the peak area. A peak of 300 keV (6.2%) γ -rays also appears clearly.

合の試料と同じ CRT ガラス等から作成したものである。Fig. 1 には、Ge 半導体検出器によって得られた γ 線エネルギースペクトルの一例を示す。図には多くのピークが存在するが、 ^{233}Pa の β^- 崩壊に伴って放出される 312 keV (36%) および 300 keV (6.2%) の γ 線ピークがはっきりと示されている。測定対象とする 312 keV の γ 線ピークは他のピークと明確に分離していて、その面積を十分な精度で求められることがわかる。

全計数率が大きいと、信号パルスのピークパイルアップ¹³⁾により γ 線の全エネルギーピークの面積が減少するので、その補正を行った。パルスの幅を τ とすれば、全計数率が N のとき、ピークパイルアップを起こさない確率 R は

$$R = \exp(-N\tau) \quad (5)$$

となる¹³⁾。ここで、実効パルス幅 τ_e を評価するために、 ^{60}Co - γ 線源と ^{137}Cs - γ 線源を用いて、次のような測定を行った。すなわち、 ^{60}Co - γ 線源を検出器の前に固定し、 ^{137}Cs - γ 線源の検出器の前面よりの距離を変化させ、このときの ^{60}Co から放出される 1.33 MeV の γ 線のピーク面積の変化を測定した。この結果から、測定した計数率が (5) 式に適合するように、最小 2 乗法により τ_e を決定したところ、 $\tau_e = 18.7 \mu\text{s}$ となった。この τ_e の値を用い、各ガラス試料および標準試料を測定したときのそれぞれの全計数率から、それぞれの測定に対して (5)

式により R を算定すれば、ピーク面積 S の補正值 S' は $S' = S/R$ (6)

によって与えられる。 R の値は 0.773~1.000 であった。

また、薄片試料 (平均の厚さ 1.35 mm) および粉末試料 (γ 線測定時の平均の厚さ: 約 0.5 mm) の試料中での γ 線の自己吸収効果を補正した。この補正係数 ϵ は

$$\epsilon = \exp(-\mu x) \quad (7)$$

で与えられる。ここで、 μ は γ 線 (312 keV) の質量減衰係数 [$0.1054 \text{ (cm}^2/\text{g)}^{14)}$] である。 x は吸収物質の実効厚であり、試料ガラスの厚さの 1/2 とした。 γ 線吸収率の平均は、薄片試料では 1.9%、粉末試料では 0.7% であった。

以上を考慮して、(3) 式よりトリウム標準試料中で生成した ^{233}Pa の放射能との比較によって、各ガラス試料中のトリウム濃度を評価した。Table 1 には、薄片試料 (Q_w) および粉末試料 (Q_p) について得られた結果を示す。誤差は、ピーク面積の評価に基因する統計誤差である。これらの結果のうち、スライドガラスについては Q_w および Q_p 共に検出限界値以下であった。この場合、他の試料に比べて特にバックグラウンドの計数率が大きく、検出限界値が高くなった。これは、スライドガラスが他のガラスに比べて組成が特に異なっているものと考えられる。なお、バックグラウンド計数率の標準偏差の 2 倍を検出限界値 W と定義し、次式によって評

Table 1 Measured concentrations of thorium contained in specimens of the front glass of CRT and other kinds of glass with the radioactivation analysis.

Sample		Wafer* Q_W (ppm)	Powder** Q_P (ppm)
CRT glass	A	$15.2 \pm 0.5^{***}$	$15.7 \pm 0.7^{***}$
	B	13.3 ± 0.7	11.0 ± 0.8
	C	14.8 ± 0.7	15.3 ± 0.7
	D	11.5 ± 0.8	11.7 ± 0.7
	E	9.34 ± 0.74	8.92 ± 0.76
	F	8.79 ± 0.62	12.1 ± 0.8
	G	1.13 ± 0.05	1.29 ± 0.06
	H	11.4 ± 0.8	10.8 ± 0.6
Window glass		0.759 ± 0.042	0.670 ± 0.045
Other glass	Lab. dish	1.36 ± 0.06	1.25 ± 0.06
	Slide glass	$<1.10^{****}$	$<1.34^{****}$

* Samples planed into thin wafers (average thickness : 1.35 mm).

** Samples powdered by using an agate mortar.

*** Statistical errors ascribed to evaluation of the peak area in the energy spectrum of γ -rays.

**** Values of detection limits.

価した。

$$W = \frac{2m}{N_S M} \sqrt{\frac{2N_B}{t_M}} \quad (8)$$

ここで, N_S は標準試料の計数率, N_B はピーク面積を求めるチャンネル幅に対するバックグラウンドの計数率, t_M は測定時間である。Fig. 2 では, スライドガラスを除いた各ガラスについて薄片試料のトリウム濃度 Q_W を横座標にとり, 粉末試料のトリウム濃度 Q_P を縦座標にとって比較した。図中の○印は CRT ガラス試料であり, ●印はその他のガラス試料である。また, 実線は原点を通り傾斜 1 の直線を示す。各試料は薄片および粉末ともにそれぞれ同じガラス片から採取しているため, 各測定点はこの直線に乗ることが期待される。2 点以外は, 誤差の範囲内で直線に乗っていることが示されている。外れている 2 点については, その原因として CRT ガラス片のなかでのトリウム濃度分布のばらつきが, まず, 考えられる。一方, 解析に用いている γ 線 (312 keV) に近接したエネルギーの γ 線を放出する核種が照射後の試料に存在し, その濃度にばらつきがある場合も考えられる。本研究結果からは, それらのいずれが原因であるかは明らかにできなかった。

Table 2 には, Table 1 に示した薄片試料と粉末試料のトリウム濃度を荷重平均した結果 Q_T と, 前報¹²⁾で得られたウラン濃度 Q_U とを比較した。ここで, 荷重平均する際の重みは, 各測定値の誤差の 2 乗の逆数とした。

Fig. 2 A relationship of the thorium concentrations obtained between the wafer (Q_W) and the powder (Q_P) samples. Open and closed circles are the results measured for the front glass of CRT and those for other kinds of glass, respectively, such as a laboratory dish. A solid straight line shows an equation $Q_P = Q_W$, indicating an agreement of the measured concentrations between these two types of sample.

この表から, ガラス中のウラン濃度は 0.2~12 ppm であるが, トリウム濃度は 0.7~15 ppm となっているこ

Table 2 Concentrations of uranium and thorium contained in specimens of the front glass of CRT and other kinds of glass.

	Sample	Uranium* Q_U (ppm)	Thorium** Q_T (ppm)
CRT glass	A	$11.6 \pm 0.5^{***}$	$15.4 \pm 0.4^{***}$
	B	9.13 ± 0.28	12.3 ± 0.5
	C	8.84 ± 0.23	15.1 ± 0.5
	D	5.75 ± 0.15	11.6 ± 0.5
	E	5.44 ± 0.21	9.14 ± 0.53
	F	1.84 ± 0.06	10.0 ± 0.5
	G	0.574 ± 0.016	1.20 ± 0.04
	H	0.393 ± 0.013	11.0 ± 0.5
Other glass	Window glass	0.710 ± 0.021	0.718 ± 0.031
	Lab. dish	0.627 ± 0.021	1.31 ± 0.04
	Slide glass	0.211 ± 0.008	$< 1.22^{****}$

* The results¹²⁾ obtained with the fission-track method and the radioactivation analysis.

** Weighted mean values of the results measured for the samples of wafer and powder. The weight is given by the reciprocal of the error squared.

*** The statistical errors.

**** The value of detection limit.

とがわかる。また、Fig. 3 は Table 2 の値の Q_U を横座標に、 Q_T を縦座標に表したものである。図中の○印は CRT ガラス試料であり、●印はその他のガラス試料である。実線は原点を通り傾斜が1の直線で、 Q_U と Q_T とが一致した場合を示す。一方、破線は測定値に対して最小2乗法により直線を当てはめた結果を示し、次の式で表される。

$$Q_U = 1.060 Q_T + 4.02 \quad [\text{ppm}] \quad (9)$$

測定された値と、(9)式で与えられる値との残差の標準偏差は 3.66 ppm であった。Fig. 3 より、ガラス試料中のトリウム濃度は、一般にウランの濃度より高い値となっていることがわかる。これは、地殻におけるトリウムおよびウランの元素存在度（それぞれ 7.2 ppm および 1.8 ppm¹⁵⁾ の傾向と一致している。このことは、CRT ガラスのウラン濃度及びトリウム濃度が高いのは、ガラス加工中に何らかの目的で、それらを意図的に混入したのではなく、ガラス精製過程で原料からの不純物として混入したことを示唆しているものと考えられる。

IV 結 言

既報¹²⁾のウラン濃度の測定の際と同じ CRT 前面ガラス8種類、およびその他のガラス3種類について、放射化分析法によってトリウム濃度の定量を行った。各ガラス試料は、薄片状および粉末状として測定した結果、両

Fig. 3 A comparison of the concentration (Q_U) of uranium¹²⁾ with that (Q_T) of thorium contained in specimens of glass. Open and closed circles are the results measured for the front glass of CRT and those for the other kinds of glass, respectively. A solid straight line shows an equation $Q_T = Q_U$, meaning equal concentrations both for uranium and thorium. A broken straight line is fitted to the experimental results by applying the least-squares method.

者の値はほぼ一致した。両者のトリウム濃度の荷重平均値は 0.7~15 ppm となった。これは、既報のウラン濃度¹²⁾の 0.2~12 ppm に比べて高い値となっていて、地殻のトリウムとウランの元素存在度¹⁵⁾と同じ傾向を示した。一方、CRT ガラス以外のガラスのトリウム濃度は、1 ppm 前後となった。これに対して、CRT ガラスでは 1 ppm から 15 ppm と広い範囲にわたっており、他のガラスより大きいトリウム濃度であった。この傾向はウラン濃度の場合と同じである。何故、CRT 前面ガラスのウランおよびトリウム濃度がその他のガラスの値より高いかの起因については明確ではない。しかしながら、ガラス中のウランとトリウムの濃度比が、地殻でのそれらの濃度比と同じ傾向を示していることから、ガラスの精製過程においてそれらが不純物として混入したものと推察される。今後、さらにこの点について α 線分析および γ 線分析などによって検討していく予定である。

なお、本研究は、立教大学原子炉利用共同研究委員会からの援助費用によって行われたものである。

参 考 文 献

- 1) M.V. CALLENDER and D.F. WHITE; Aspects of the emission of X-rays from television receivers, *J. British IRE*, **21**, 389 (1961).
- 2) S. HAYASHI, T. KITAO, M. HAYASHI, I. OKI and A. OHSHINO; X-rays from television receivers, *J. Radn. Research*, **5**, 147 (1964).
- 3) S. HAYASHI and M. HAYASHI; Absolute dose rate measurement of very soft and weak X-rays by means of a GM-counter, *J. Radn. Research*, **5**, 172 (1964).
- 4) Y.S. WANG; Measurement of ionizing radiation from color television receivers by thermoluminescent dosimeters, *Health Phys.*, **28**, 78 (1975).
- 5) United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation; Sources and effects of ionizing radiation, 1977 Report, p.98 (1977).
- 6) National Council on Radiation Protection and Measurements; Radiation exposure from consumer products and miscellaneous source, NCRP Report No. 56, p.2 (1977).
- 7) C.R. HIRNING and J.H. AITKIN; Cathode-ray tube X-ray emission standard for video display terminal, *Health Phys.*, **43**, 727 (1982).
- 8) 浅野芳裕, 藪田 肇, 南賢太郎; 計算機端末用 CRT ディスプレイ装置からの漏洩X線の測定, 保健物理, **18**, 167 (1983).
- 9) 土屋武彦, 法村俊之, 山本久夫, 畠山 智; CRT から放出される放射線量, 保健物理, **20**, 279 (1985).
- 10) 林 智, 林美代子; VDT から出ている電離性放射線, 日本保健物理学会第 19 回研究発表会要旨集, p.34 (1984).
- 11) 山本久夫, 畠山 智, 法村俊之, 土屋武彦, 白石文夫; フィッシュントラック法による CRT 前面ガラス中のウラン濃度の定量, 保健物理, **25**, 369 (1990).
- 12) 山本久夫, 法村俊之, 片瀬 彬, 白石文夫, 戸村健児; CRT 前面ガラス中のウラン濃度の定量, 保健物理, **27**, 5 (1992).
- 13) G.F. KNOLL; "Radiation Detection and Measurement," 2nd ed., p.611, John Wiley & Sons, New York (1989).
- 14) 日本アイソトープ協会(編); "アイソトープ手帳", p.104, 日本アイソトープ協会, 東京 (1990).
- 15) 国立天文台 (編); "理科年表", p.722, 丸善, 東京 (1989).