オートラジオグラフによる放射性 エアロゾルの粒子径決定

大 畑 勉*, 鈴木 間左支*

(1968年10月23日 受理)

Particle Size Measurement for Radioactive by Auto-Radiography Method

by Tsutomu OOHATA and Masashi SUZUKI

In order to measure the particle size distribution of α -emitting dusts, the autoradiography method has been studied. Dusts involving 10% enriched Uranium oxide and Pu nitrate have been measured by the method after being sampled on the millipore filter AA. MMD of about 2.8μ in the UO_2 case and that of about 1.7μ in the Pu case were obtained. The results are compared with those measured by conventional microscopic method.

Several points to be exposed to careful consideration are discussed, in which (1) transfer rate of dusts from filter to photo-film, (2) Distribution pattern of dusts on the film for measuring of the alpha track, (3) geometrical efficiency of α -emission in the film emulsion, (4) exposing time for radiography, and (5) determination of real gravity of dusts, are supposed to be of importance.

The authors think the method is rather simple and economical and easy for the treatment, compared with those conventionally used for particle size measurement, and particularly worth while for applying to that of α -emitting dusts.

I. 序 論

ウランおよびプルトニウムなどの α 線を放出する放射性物質の使用が増加しようとしている今日、これらを取扱うさいは、グローブボックス内でおこなわれるのが普通であるが、そのさい万一、ボックスの破損やその他の事故などにより汚染空気の放出などの発生する可能性があり、その時外部被曝によるよりも呼吸器系を通しておこる内部被曝が保健物理学上問題となる。内部被曝の評価をおこなうにあたっては、エアロゾルの粒子径が異ると、呼吸器系内での沈着箇所や体内侵入後の生体内代謝が異ってくる。従って内部被曝評価、特に吸入による障害の評価のために粒度を迅速にかつ容易に測定出来る方法を確立することが必要になってくる。

II. 目 的

粒度を測定するために、現在使用されているものに、カスケード・インパクター、電気および熱集塵器、サイクロンなどの集塵器を応用する方法があるが α 線を放出する化合物を含む放射性粉塵のみに注目すると、大掛かりな装置を使用することは、管理上色々な問題を生ずる。

管理上、集塵が簡単でしかも粒度と共に空气中濃度も測定することができる方法として、若干のものが開発されているが、例えば(1)中性子を利用し、濾紙上のプルトニウムなどを核分裂させ、その時生じた核分裂生成物によりガラスやプラスチックに損傷を与え、これを化学的に処理して穴を大きくしその数を測定するEtch-Pit法⁽¹⁾がある。この方法によれば、原子炉などの中性子束の高いものが得られる装置がないと 1μ 以下まで検出す

* 放射線医学総合研究所

National Institute of Radiological Sciences

ることが出来ないために、多くの事業所ではこの方法を利用するのに大きな制約を受ける。そこで①集塵されたフィルター上の粉塵を原子核乳剤にContactし、その飛跡数から粒子径を求めるオートラジオグラフ法⁽²⁾に着目して、若干検討してみた。

I. 原理

単位時間 dt 中に崩壊する原子数を dN とし、崩壊定数 λ の α 放射体における原子数を N_0 とすると、

$$dN = \lambda N_0 dt \quad \dots\dots\dots (1)$$

f : 化合物分子中の放射性原子数

W : 粒子重量 A : アボガドロ数

とすると、

$$dN = \frac{\lambda \rho f A \cdot 10^{-12}}{6 M} d^3 dt.$$

$$\text{あるいは、} = k d^3 dt \quad \dots\dots\dots (2)$$

N_0 の値が十分大きく露出時間中に変化しないと、乳剤と粉塵との接触における幾何学的効率を50%と仮定し、飛跡数を C 、露出時間を t とすると、

$$\frac{1}{2} \Delta N = C = \frac{1}{2} k t d^3 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{2}{k} = k \text{ とおくと、}$$

$$d = \left(\frac{k C}{t} \right)^{1/3} \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。

この式を使用して、粒子径を算出することが出来る。従って、著者らはこの方法を用い濃縮ウランおよびプルトニウム化合物の粉塵の粒度測定を行って見た。

IV. 実施方法

IV-1 集塵方法

まず、ウラニウムに関しては、あるウラン燃料を製作している事業所で、10%濃縮酸化ウランの粉末を作っている工程で使用されているグローブボックス内に集塵用のパイプを装し、その先に柴田製(IP-6形)の吸引ポンプに47mmのMillipore Filter AAをOpen-typeのFilter Folderに装置して、17ℓ/minで20分間集塵した。またプルトニウムについては、所内の α 線棟で硝酸プルトニウムの粉末を小分けしたさいグローブボックス内に残ったPuを発塵源として、室内用定置モニターの差動試験もかねて口径1"のフレキシブル・パイプにて接続し、ウランの時と同様のフィルターにて60ℓ/minで吸引し、濃度が8MPC・hr~40MPC・hrになるまで数分間集塵したフィルターを用い

た。このフィルターは更に2 π ガスフロー・カウンター、半導体検出器などを使用して、濃度、核種決定などもおこなわれた。

IV-2 露出および現像方法

上述の方法にて集塵、測定されたフィルターは、集塵有効直径を4等分し、原子核乾板(Fuji, ET-2E, 15 μ)を数分間水に漬けて乳剤の表面に粘性を持たせておき、4等分されたフィルターをこの乾板にコンタクト法⁽³⁾により、フィルター上の粉塵を移行させて後フィルターを取りさって暗箱に保存して、あらかじめきめた時間露出させた。

現像は、FD-111を使用して5分間行い、定止定着は原子核乾板における一般的な処理方法⁽⁴⁾にしたがったが、そのさい乾板上の粉塵が溶液中へ離脱しないように、乾板をすべて静止した状態でおこなった。

IV-3 計測方法

粒子径の測定にあたっては、前述の(5)によったが、核種はU-235, Pu-239とし、分子形はUO₂, Pu(NO₃)₃・4H₂Oとしてそれぞれ算出したが、密度についてはウランの場合は集塵した事業所で調査した結果より10.3 g/cm³とし、プルトニウムの場合には、粉塵の重量が少量のために物理的な方法では決定することが出来なかったため、購入した所のデータより、その分子形に近い密度を文献⁽⁵⁾より引用して、2.9 g/cm³(Pu(NO₃)₄・5H₂Oの場合)を使用した。

また、この式より判るように、露出時間が長ければ長いほど小さな粒子まで測定することが出来るので、ウランの場合露出時間による補正をしたものを第1図に示す。つまり露出時間が短いほど求めた粒度は大きい方へずれていることになる。ウランの場合は、1~15日まで露出したが、プルトニウムの場合には、半減期がウランの7.13×10⁸yと比較して2.44×10⁴yと4桁も短かいために、露出時間も短かくてすんだ。

さらに、このオートラジオグラフによる方法と比較するために、四等分されたフィルター一枚をツェーデルオイルにて透明にし光学顕微鏡を使用して約600倍の倍率で粒度測定した。このさいウランの場合は、粉塵のはほとんどがUO₂であるものと思われるが、プルトニウムの場合は、タルク(と予想される)などの非放射性物質が含まれているために、プルトニウム・ダストのみではないと思われる。

V. 結果

第1表に示すごとく集塵したフィルター上の粉塵を乳

Fig. 1 Calibration Curve of UO_2 for Exposure Time. Fig. 3 Result of UO_2 Distribution by Auto-Radiograph and Optical Microscope Method. Fig. 2 Difference of Particle Size Distribution by Exposure Time at UO_2 .

剂上へ移行した割合は、約5分間水にしんせきした場合には、約80%程度移行させることが可能である。

ウランの場合には、第2, 3図, 第2表に示すごとく、露出時間15日目の粒度と光学顕微鏡により求めた粒度とが大体一致しており、 MMD で 2.8μ 前後であると思われる。〔最もこの方法でおこなった場合と光学顕微鏡による場合とで直接粒度分布を比較することに問題があるかもしれないので、考察で論ずる〕第4図は、 UO_2 の場合における露出時間の変化にともなう飛跡数の増加を示す。

プルトニウムの場合を、第5, 6, 7図に示す。露出時間が30分間のときは、 MMD が約 1.9μ 、1時間の場合は図より判る様に対数確率紙上で直線になっていないことから、粒子径を3乗する方法により MMD を求めたが、それによると約 1.6μ という結果を得た。したがって、今回集塵したフィルター上の硝酸プルトニウムのdustはこの方法によれば、大体 MMD で 1.7μ 前後と思われる。また測定精度を増加させるために露出時間を長くすることが必要であるが前述のごとくウランと比較して、半減期が短いことと、粒度が大きいことと相俟って、1時間以上行うことは最大飛跡数がかぞえきれないほど

Table 1 Activity balance of Material following Transfer.

Activity on Filter (dpm)		Per Cent Transferred: α
Before Transfer: A_1	After transfer: A_2	
31.0	9.2	70.3
20.4	8.8	56.9
34.0	7.6	77.7
69.2	15.2	69.1
100.4	11.4	88.7
81.6	7.6	90.7
40.6	8.1	79.8
1165.8	115.8	90.1
1036.2	142.6	86.2
554.8	103.0	81.4

Average 79.1(%)

$$\text{Where } \alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100$$

Table 2 Result of particle Size Distribution at UO_2 .

Exposure Time	Count Medion Diameter $d_c : \mu_m$	σ_g	M.M.D. $d_m : \mu_m$
1 day	3.0	1.28	3.60
4 days	2.4	1.29	2.92
7 "	1.95	1.44	2.91
15 "	1.35	1.63	2.76
Microscope Method	1.23	1.70	2.86

$$\text{Where } \log d_m = \log d_c + 6.9 \log^2 \sigma_g$$

$$\sigma_g = \frac{84.1 \% \text{ particle diameter}}{50.0 \% \text{ particle diameter}}$$

になってしまい、結局1時間以下で行わねばならず、短いものは10分程度であった。第7図からも判るように、測定精度を増すためにPu dustの個数つまり集塵量を増すとタルクなどの非放射性粉塵が共に集塵されてしまい、 α 粒子のエネルギーが吸収されたり、乳剤の表面がタルクなどによって、被われてしまうことから飛跡を検出することが出来なかった。

VI. 考 察

集塵されたフィルター上のdustを乳剤上へ移行させ

た時に、フィルター上の粒度と同じ粒度分布のまま移行させうることが出来るかどうか問題であるが、第1表よりおよそ総数として80%前後移行させることが出来ること、また集塵する時に特別な集塵器を使用しないためにそれらによる選択性がないことと考え合えると、大体同じ粒度分布の状態に移行すると思われるが、フィルター上のdustの捕集状態やエアロゾルの性質等によって若干異ってくるであろう。

Stable dustが多く存在している場合は乳剤上の α 飛跡が不明瞭になったが、飛跡数が多数であるような大き

1 Day

4 Days

7 Days

15 Days

Fig. 4 Autoradiograph of enriched UO_2 particles with alpha tracks.

い粒子が多い場合は、より小さな粒子は、長時間露出する場合など大きな粒子の飛跡中に含まれてしまい検出することが出来なくなることが多く、測定上の誤差を増加せしめるので、Filter 上に dust が比較的均一に分布することが望ましい。

また、光学顕微鏡下では測定することが困難な $1\ \mu$ 以下の小さな粒子に対しても、この方法はある程度の露出時間をかけることにより測定しうるなどの利点を持つが、粒子が大きくなると粒子自身の自己吸収が大きく影響するために、実際の粒子径より小さめに算出されてしまう結果となる。しかも第2表より判るように、15日間のM

MDと24時間露出したさいのMMDとでは、1.3倍程度大きい方へずれてしまっているので測定上の誤差を少なくするためにも、露出時間が長いほど最小算出粒子径が小さくなることから望ましいが、粒度分布を決定するまでの時間がかかりすぎることは、管理上望ましいとは言えない。したがって、この方法によって測定可能な範囲は化合物の密度や α 線の最大エネルギーによって異ってくるが約 $0.05 \sim$ 数 $\mu^{(6)}$ ぐらいまでと思われる。

乳剤と粉塵との接触における幾何学的効率を50%と仮定して、粒子径を算出したが、さらに顕微鏡にて検出する効率をも考慮されねばならない。そこで、乳剤へ移

Fig. 5 Plutonium Particle Size Distribution at 30min Exposure.

Fig. 6 Plutonium Particle Size Distribution at 1hr Exposure.

行した放射能(移行前後の差の値)と顕微鏡にて検出された全飛跡数から求めた放射能とから求めたこの方法における乳剤の検出効率は、二三の実験より19.3%と19.6%という結果から、およそ20%前後と思われる。最も実験例が少ないために現在の段階では断定を下すことは出来ないかもしれないが、50%とした場合と比較すると、

$$\frac{d_{20}}{d_{50}} = \frac{\sqrt[3]{\frac{5c}{kt}}}{\sqrt[3]{\frac{2c}{kt}}} = \sqrt[3]{\frac{5}{2}} \doteq 1.36 \therefore d_{20} = 1.4 d_{50} \quad \dots\dots\dots(5)$$

第5式より約1.4倍程度50%の方が小さめに測定されていることになるので、この検出効率については、より検討してみる必要があると思われる。

今回は、 ^{239}Pu と ^{235}U とを個々におこなったが、発電原子炉が新型転換炉や高速増殖炉などに移って行くにしたがい Pu と U とが混合しているような場合が、多くなってくるものと思われるので、エネルギーがある程度異っている点を利用し ^{239}Pu と ^{235}U 、 ^{238}U とを別々に測定する⁽⁷⁾方法がおこなわれているが自己吸収や乳剤上のdustの均一性などによるエネルギーの吸収など

によってかなり分類が困難と思われる。露出時間を短縮させることと、さらに現場向きにするために、 ZnS などの均一でしかも細かい発光体を添附しておき、その上に集塵したフィルターをContactさせ、その発光をX線フィルムなどに感光させて測定する方法⁽⁷⁾も試みられている。

非放射性粉塵中に Pu dust などが存在している場合、Stable dustに Pu dust などが付着して挙動しているのか、あるいはそれぞれ別々に挙動しているのか、判明しないが第8図に示すごとく光学顕微鏡下で測定した粒度と比較しても判るようにMMDで9 μ 前後と相当の開きを持っている。これにより、このオートラジオグラフにより求めた Pu dust のみの粒度と Pu を含み光学顕微鏡によって求めた粒度分布とを比較して、測定方法の相違による粒度分布の違いの意味することが重要になってくる。そこで、Aerosolの挙動を空気力学的にとらえ、粒子径を測定する方法や粒子径を表わすのにも空気力学的な定義によって表示すべきであると考えらる。

したがって、吸入による内部被曝の評価をおこなう上でこのオートラジオグラフによる方法は、保健物理学的立場から考慮するとやはり多くの問題点を含んでいるのではないだろうか。しかし、幾つかの利点を持つこの方

Fig. 7 Autoradiographs of $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ particles with alpha tracks and nonradio-active particles.

法は、放射性エアロゾル特に α 放出体でしかも密度や分子形が判明しているものに対しては、粒度測定のよい手段の一つと思われる。

VII. 結 論

(1) 放射性エアロゾル、特に α 核種よりなるdustの粒度分布を測定するために、ミリポアフィルター上に集塵した粉塵に対し、原子核乳剤をcontactするラジオオートグラフ法につき研究した。

(2) 某核燃料製造場の10%濃縮酸化ウラン粉末及び放

医研で Pu 分注用に使用したグローブボックス内の粉塵に対し、この方法を適用し、粒度分布の測定を行った結果、前者はMMDで 2.8μ 前後、後者ではMMDで約 1.7μ を得、前者では光学顕微鏡による計測値と大体一致した。

(3) この方法は簡便で、高価な器械を必要とせず、処理方法も比較的容易であるので、特に α 核種より成る粉塵に対して充分適用出来るが、測定に際し次のような諸点に考慮を払う必要がある。

(i) 我々の場合集塵したFilter上のdustを乳剤

Fig. 8 Particle Size Distribution of Plutonium and Non-active particles by Microscope of Method.

上へ約80%移行することが出来たが、測定精度を増すためにも注意を要する。

(ii) Pu の場合のごとく、非放射性粉塵が多く含まれていたりすると、飛跡を検出することが非常に困難になり、しかも α 線が吸収されたりするので、乳剤上に dust が適当に分布していなければならない。

(iii) 乳剤と粉塵との接触における幾何学的効率を50%と仮定して、粒子径を算出しているが、約20%前後と思われる。これによれば、(5)式より判るように約1.4倍程度50%としている方が小さめに測定されているようである。

(iv) U の場合からも判るように、15時間露出した場合と24時間の場合とを比較して後者の場合が1.3倍程度大きくなっているので出来るだけ露出時間を長くすることが望ましい。

(v) 計算に使用した粒子密度が、真の密度であるかどうかによって、粒度測定の精度に直接影響することから、真密度の測定法については十分注意する必要がある。

参 考 文 献

- 1) B. V. Anderson.
"A new Technique for Plutonium Particle Size Analysis" BNWL-SA-26.
- 2) J. A. Leary.
"Particle-Size Determination in Radioactive Aerosols by Radioautograph" Analytical Chemistry, Vol. 23, P. 850, June, 1951.
- 3) W. D. Moss, E. C. Hyatt and, H. F. Schulte.
"Particle Size Studies on Plutonium Aerosols" Health physics, Vol. 5, P212 ~ 218, 1961.
- 4) 日本放射性同位元素協会編 "ラジオアイソトープ講義と実習" P. 520, 1960. 丸善
- 5) 中井敏夫, 斎藤信房, 石森富太郎編.
"無機化学全書" XVⅡ-2, P. 208, 1967. 丸善.
- 6) B. V. Anderson.
"Plutonium Aerosol Particle Size Distribution in Room Air", Health physics, P.899~907. Vol. 10, 1964.
- 7) Georges Bataller, CEA-R2558, 1964.