〔衛生化学〕
EISEI KAGAKU
28 (4) 228-232 (1982)

液体シンチレータ廃液の前処理に関する基礎的研究¹⁾

佐々木 徹, 小島周二

帝京大学薬学部

A Fundamental Study on the Pretreatment of Liquid Scintillation Waste

TORU SASAKI and SHUJI KOJIMA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Teikyo University,
1091-1, Suarashi, Sagamiko-machi, Tsukui-gun, Kanagawa

(Received January 18, 1982)

Pretreatment of liquid scintillation wastes containing hydrophilic radioactive compounds before combustion was studied.

In various kinds of scintillation solutions, high removal percentages of the radioactivity were observed with calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), molecular sieves, and synthetic zeolite compared with anhydrous calcium chloride (CaCl_2), aluminum oxide, and silicic acid. The retention capacities of CaCl_2 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for ^{14}C -methanol were approximately twice those of molecular sieves and synthetic zeolite. One gram of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was effective in the removal of radioactivity from 10 ml of toluene-triton scintillator waste if it contained less than 10% (v/v) of water. In case of waste which contains only a trace amount of hydrophilic labeled compounds, it is possible to remove the radioactivity by the treatment with CaCl_2 or $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Treatments with molecular sieves with suitable micropore size or synthetic zeolite were effective to remove the radioactivity from the waste containing hydrophilic substances.

These data indicate that, by the combination of these pretreatments, it is possible to remove the radioactivity from the various wastes.

Keywords—liquid scintillation waste; removal; radioactivity; anhydrous calcium chloride; calcium hydroxide; molecular sieves; synthetic zeolite

緒 言

昭和55年9月に Isotope news 誌に掲載された放射性有機廃液焼却に関する安全指針²⁾によれば、液体シンチレータ廃液（以下液シン廃液）を焼却する場合、液シン廃液中の放射性同位元素濃度（以下RI濃度）を測定し、その値が $1 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ 以下であることを確認すること、またRI濃度が高いものは希釈して焼却するのではなくRIの分離等必要な前処理を行うこととしている。現在、液シン廃液の前処理法としては蒸留法³⁻⁵⁾が一般的になりつつあるが、一部廃液（長期保管によって ^3H が水等と交換反応を起こしている場合、シンチレータの主な成分であるトルエン、キシレン等と近い沸点を有す

る標識化合物、例えばアルコール等を含む液シン廃液）では蒸留法による前処理が無効である。

先の報告⁶⁾では、無水塩化カルシウム（以下 CaCl_2 ）の脱水作用に着目し、蒸留法では処理することが無効であった ^3H 標識化合物を含む長期保管液シン廃液からRIを除去することを試みた。本研究は、 CaCl_2 （吸収剤）および種々の吸着剤（以下、吸収と吸着を総称して収着と略す）を用い、親水性液シン廃液からのRI除去率を比較した。

実 験 方 法

1. 収着処理 調製液シン廃液（20 ml）を50 ml 三角フラスコにとり、収着剤それぞれ2 g 添加し室温で30

分間振とう後, Toyo 濾紙 No. 5 (9 cm) にて濾過し, 濾液を処理液とした. 処理前後の RI 濃度は液体シンチレーションカウンタ (Aloka LSC 903) にて測定し, 除去率を求めた.

2. 収着剤 塩化カルシウム (CaCl_2): 水分測定用, 水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$): 化学用, 酸化アルミナ (Al_2O_3): 試薬特級, ケイ酸 ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$): 試薬特級, モレキュラシーブス: A4, 1/16, 合成ゼオライト: A4, Powder 200 mesh.

以上和光純薬製を使用した.

3. 調製液シン廃液 標識化合物——以下の標識化合物をシンチレータ 1 l に対し添加した.

- (a) ^{14}C -メタノール 100 mmol (4 μCi)
- (b) ^{14}C -グルコース 100 mmol (4 μCi)
- (c) ^3H -グリセロール 100 mmol (1.6 μCi)

シンチレータ——(a) トルエン系 (T系) PPO (4 g), POPOP (0.25 g), トルエン (1 l).

(b) トルエン-メタノール系 (TM 系) PPO (4 g), POPOP (0.25 g), トルエン (0.9 l), メタノール (0.1 l).

(c) ジオキサン系 (D系) PPO (4 g), POPOP (0.05 g), ナフタレン (120 g) にジオキサンを加え全量 1 l とした.

(d) トルエン-トリイトン系 (TT 系) PPO (5.5 g), POPOP (0.1 g), トルエン (0.677 l), トリイトン X-100 (0.333 l).

(e) バイオフロール (B 系) NEN 社製, 組成不明.

4. 保持容量の比較 トルエン 溶液に ^{14}C -メタノール

(0.08 $\mu\text{Ci}/\text{ml}$) 溶液を モル分率 (0.05—0.60) になるように添加し, 調製したトルエン- ^{14}C -メタノール混合溶液それぞれ 20 ml は, 1 g の収着剤を添加し, 以下実験方法 1 と同様に処理した. 収着剤それぞれ 1 g に濃縮した ^{14}C -メタノールの収着量 (モル) は, 処理前後の RI 濃度と溶液量の差から求めた.

5. 親水性溶媒の影響 ^{14}C -メタノール (0.08 μCi) および ^3H -グリセロール (0.032 μCi) を含む TT 系シンチレータ 20 ml に 1.2×10^{-3} — 10^{-1} モルのベンゼン, アセトン, ジオキサン, メタノールを等モルずつ加え, それぞれ収着剤 2 g にて実験方法 1 と同様に処理し除去率を比較した.

6. 含水率の影響 ^{14}C -グルコース (0.04 μCi) を含む TT 系シンチレータ 10 ml に, 30% (v/v) まで水を添加し, それぞれ収着剤 1 g にて実験方法 1 と同様に処理し除去率を比較した.

結果と考察

1. CaCl_2 による液シン廃液処理

Table I にシンチレータ別の RI 除去率を示した. その結果, ^{14}C -メタノール, ^3H -グリセロールを含む T, TM 系シンチレータからの RI 除去率は 95.2%, 99.4% を示した. 親水性シンチレータである D, B 系からの除去率は 60—70% 程度であった. さらに, 親水性シンチレータである TT 系シンチレータでは CaCl_2 の結晶が溶解したため収着処理できなかった.

2. 種々の親水性収着剤による RI 廃液処理

CaCl_2 についてシンチレータ別に RI 除去率を比較した結果, 親油性に比して親水性シンチレータで除去率の

TABLE I. Removal of Radioactivity from the Liquid Scintillation Waste by CaCl_2

Labeled compounds	Scintillator	Before treatment (dpm/ml of the waste)	After treatment (dpm/ml of the waste)	Removal percentage (%)
^{14}C -Methanol	T	8800	420	95.2
	D	8800	4043	54.1
	TT	8800	7930	9.9
	B	8800	1097	87.5
^{14}C -Glucose	D	7100	3233	54.5
	TT	7100	7011	1.3
	B	7100	1889	73.4
^3H -Glycerol	TM	3500	20	99.4
	D	3500	1350	61.4
	TT	3500	3426	2.1

T: Toluene scintillator, D: Dioxane scintillator, TT: Toluene-Triton scintillator, B: Biofluor scintillator, TM: Toluene-Methanol scintillator.

Removal percentages were calculated as:

$$\text{removal percentage} = \frac{\text{before treatment (dpm/ml of the waste)} - \text{after treatment (dpm/ml of the waste)}}{\text{before treatment (dpm/ml of the waste)}} \times 100(\%).$$

TABLE II. Removal of Radioactivity from the Liquid Scintillation Waste by Various Absorbents

Labeled compounds	Scintillator	Removal percentage (%)				
		Ca(OH) ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂ ·H ₂ O	Molecular sieves	Zeolite synthetic
¹⁴ C-Methanol	T	97.6	97.5	97.0	99.4	96.6
	D	90.1	26.6	25.5	88.4	96.3
	TT	81.3	74.1	81.6	88.2	97.5
	B	96.3	86.3	93.5	92.1	90.0
³ H-Glucose	D	99.6	96.4	23.4	84.8	98.6
	TT	99.0	96.3	95.1	96.2	99.5
	B	83.1	86.3	80.3	91.7	96.1

T : Toluene scintillator, D : Dioxane scintillator, TT : Toluene-Triton scintillator, B : Biofluor scintillator.
Removal percentages were calculated as :

$$\text{removal percentage} = \frac{\text{before treatment (dpm/ml of the waste)} - \text{after treatment (dpm/ml of the waste)}}{\text{before treatment (dpm/ml of the waste)}} \times 100(\%).$$

Fig. 1. Retention Capacities of CaCl₂, Ca(OH)₂, Molecular Sieves, and Synthetic Zeolite.

△, CaCl₂; ●, Ca(OH)₂; ×, molecular sieves; ○, synthetic zeolite.

低下する傾向が認められたことから, CaCl₂に代わる他の親水性収着剤を検索し, その結果を Table II に示した。

その結果, CaCl₂, Al₂O₃, SiO₂·H₂Oに比してCa(OH)₂, モレキュラシーブス, 合成ゼオライトがいずれのシンチレータにおいても 高除去率を示した。以下の実験では CaCl₂, Ca(OH)₂, モレキュラシーブス, 合成ゼオライトについて収着性能を比較した。

3. 保持容量の比較

トルエン-メタノール混合溶液中における, CaCl₂, Ca(OH)₂, モレキュラシーブス, 合成ゼオライトそれぞれ 1g の保持容量を ¹⁴C-メタノールを用いて比較した結

Hydrophilic solvents added to 20 ml of the waste

Fig. 2. Effect of Benzene, Acetone, Dioxane, and Methanol on the Removal of Radioactivity by CaCl₂ Treatment

●, Benzene; ○, acetone; △, dioxane; ×, methanol.
—, ¹⁴C-methanol; ·····, ³H-glycerol.

Removal percentages were calculated as :

$$\text{removal percentage} = \frac{\text{before treatment} - \text{after treatment}}{\text{before treatment (dpm/ml of the waste)}} \times 100(\%).$$

果, Fig. 1 に示したようにモレキュラシーブス, 合成ゼオライトは約0.05モルのメタノールを収着すると飽和するのに対し, CaCl₂, Ca(OH)₂には約2倍の保持容量があることがわかった。

4. 親水性溶媒の影響

RI 除去率に対する 親水性溶媒の影響を ¹⁴C-メタノール, ³Hグリセロールを含む T系シンチレータについて

Hydrophilic solvents added to 20 ml of the waste

Fig. 3. Effect of Acetone, Dioxane, and Methanol on the Removal of Radioactivity by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Treatment

○, Acetone; △, dioxane; ×, methanol.

—, ^{14}C -methanol; ·····, ^3H -glycerol,

Removal percentages were calculated as :

removal percentage

$$= \frac{\text{before treatment} - \text{after treatment}}{\text{before treatment (dpm/ml of the waste)}} \times 100(\%)$$

Hydrophilic solvents added to 20 ml of the waste

Fig. 4. Effect of Acetone, Dioxane, and Methanol on the Removal of Radioactivity by Molecular Sieves Treatment

○, Acetone; △, dioxane; ×, methanol.

—, ^{14}C -methanol; ·····, ^3H -glucose.

Removal percentages were calculated as :

removal percentage

$$= \frac{\text{before treatment} - \text{after treatment}}{\text{before treatment (dpm/ml of the waste)}} \times 100(\%)$$

比較検討した。 CaCl_2 処理に対する親水性溶媒の影響は Fig. 2 に示したごとく、メタノール、アセトン、ジオキサン順で除去率の低下が認められた。一方、親油性

Hydrophilic solvents added to 20 ml of the waste

Fig. 5. Effect of Acetone, Dioxane, and Methanol on the Removal of Radioactivity by Synthetic Zeolite Treatment

○, Acetone; △, dioxane; ×, methanol.

—, ^{14}C -methanol; ·····, ^3H -glycerol.

Removal percentages were calculated as :

removal percentage

$$= \frac{\text{before treatment} - \text{after treatment}}{\text{before treatment (dpm/ml of the waste)}} \times 100(\%)$$

Fig. 6. Effect of Addition of Water on the Removal of Radioactivity

●, $\text{Ca}(\text{OH})_2$; △, molecular sieves; ×, synthetic zeolite.

—, ^{14}C -methanol; ·····, ^3H -glucose.

Removal percentages were calculated as :

removal percentage

$$= \frac{\text{before treatment} - \text{after treatment}}{\text{before treatment (dpm/ml of the waste)}} \times 100(\%)$$

溶媒 (ベンゼン) の添加では、除去率の変化は認められなかった。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の場合はアセトン、ジオキサン、メタノールの順に除去率の低下が認められた (Fig. 3).

また、分子ふるい効果を有するモレキュラシーブス、合成ゼオライトに対する影響を Fig. 4, 5 に示した。その結果、いずれの収着剤においても分子径の大きいアセトン、ジオキサンでは、ほとんど除去率の低下が認められないのに対し、分子径の小さいメタノール (4 Å) では除去率の低下が顕著であった。

5. 含水率の影響

含水率の影響を通常 20—30% (v/v) 程度まで水を加えることが可能である TT シンチレータについて収着剤別に比較した (Fig. 6)。その結果、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 処理の場合は ^{14}C -メタノール、 ^{14}C -グルコースのいずれについても含水率 10% (v/v) 程度までであれば比較的高除去率を保つことがわかった。一方、水の添加に伴うモレキュラシーブス、合成ゼオライトの除去率の低下は顕著であった。これは、モレキュラシーブス、合成ゼオライトの保持容量が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に比べて小さいこと、使用したモレキュラシーブス、合成ゼオライトの細孔径 4 Å に比べ、水の分子径 2.8 Å が小さいためその影響を受けたものと考えられる。

以上の結果から、トレーサー量の親水性化合物を含む液シン廃液を処理する場合には、モレキュラシーブス、合成ゼオライトより大きい保持容量を持ち、廉価である

CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が有利であると考えられる。さらに、親水性物質を多量に含む廃液については、除去目的物質より分子径の大きい親水性物質であれば、適当な細孔径を有するモレキュラシーブス、合成ゼオライトを用いることにより高除去率が得られる可能性が示唆された。モレキュラシーブス、合成ゼオライトは、経済的理由から再生使用する必要があると考えられる。今後、工業用モレキュラシーブス、合成ゼオライトを用いた実験を行い、その結果、高除去率が得られれば、再使用せずに CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と同様にエポキシ樹脂等により固化し、固体廃棄物として処理することも考えられる。

水分量の多い液シン廃液の前処理には、本法は不適であるが 10% (v/v) 程度までの含水シンチレータであれば $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いて処理することが可能であると考えられる。本法は、今まで蒸留法では処理することが無効であった長期保管廃液並びに標識アルコール廃液に対する有効な処理方法となるばかりでなく、トレーサー量の親水性標識化合物を含む液シン廃液に対する簡便な処理方法となることが期待できる。本法を実際の液シン廃液の前処理に適用する場合、液シン廃液の組成を明確にし、細分類しなければならない。これは焼却に際する安全の面からも必要なことである。

引用文献および注

- 1) 日本薬学会第 101 年会で発表, 熊本, 1981 年 4 月.
- 2) *Isotope News*, **315**, 33 (1980).
- 3) 金子孝夫, 松尾光芳, *Radioisotopes*, **28**, 91 (1979).
- 4) 馬場茂雄, 古田 隆, 五郎丸 毅, 堀江正信, *Radioisotopes*, **28**, 775 (1979).
- 5) 那波克己, 鬼沢隆彦, 高橋大器, 中里一久, 徳永 昇, 荒山 寛, *Pure Chemical "Daiichi,"* **9**, 30 (1978).
- 6) 小島周二, 久保寺昭子, *Radioisotopes*, **28**, 447 (1979).