ポリエチレン表面の ^{137}Cs による汚染とその除去*

水池 敦, 瀬田重敏

(東京大学工学部)

(昭和36年4月24日 受理)

ポリエチレンはガラスとともに化学用器具材料として広く使用されているものであるが、その放射能汚染および除去についての詳細な研究は従来ほとんど行なわれていないようである。そこで著者らは ^{137}Cs によるポリエチレン表面の汚染およびその除去について実験を行ない、2, 3 の新しい知見を得たのでその結果を報告する。 ^{137}Cs を選んだ理由は、この核種が核分裂生成物中の重要な長半減期成分であることのほか、溶液中でラジコロイドなどを生成せず安定ゆえ比較的再現性のよい実験結果が期待されたからである。

^{137}Cs 溶液, 試料および装置

(1) ^{137}Cs 溶液: 英国 (The Radiochemical Centre, Amersham) 製無担体の $^{137}\text{Cs NO}_3$ の硝酸溶液 (33.3 mc/ml, 蒸発残留物 2.33 mg/ml, 放射化学的純度 $^{137}\text{Cs} + ^{134}\text{Cs} + ^{137m}\text{Ba}$ として 99%, ^{134}Cs は ^{137}Cs の 2% 以下) をイオン交換純水で適宜希釈して調製した。

(2) ポリエチレン試料片: 厚さ 2 mm の 1 枚の大きな板から 5.0 cm × 2.5 cm の大きさに切り取ったものを試料片とした。とくに断らぬ場合には三井化学製低圧法ポリエチレン (ハイゼックス 5000) を海渡化学で加工した白色板を使用した。試料はまずモノゲン (ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩を主成分とする洗剤) を用いて脱脂綿でこすりながら洗浄したのち、温水で十分にすすいで実験に供した。

(3) G-M 計数管: 東芝製端窓型, 100 進式スケ

ーラー付。

実験方法

所定濃度の ^{137}Cs 溶液約 400 ml を 500 ml ポリエチレンビーカーに入れ、この中にポリエチレン試料片を垂直に吊り下げ、下部 3~4 cm が液中に浸るようにした。所定時間後試料片を取り出し、ふちについた液滴をロ紙で吸い取ったのち第1図のようにして、おのおの G-M 計数管で測定し、A, B 2つの計数率 (cpm) の差をもってポリエチレン表面の ^{137}Cs 汚染量 (cpm/5.3 cm²) と定義した。つぎにこのようにして汚染した試料片に適当な汚染除去操作をほどこしたのち、同様にし

第1図 ポリエチレン表面の ^{137}Cs 汚染量の測定方法

* 昭和35年4月 日化第13年会講演。

て ^{137}Cs 汚染量を測定した。このようにして得られる ^{137}Cs 汚染量はポリエチレン表面 (2.3 cm 平方) の ^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$ 放射平衡体からの β 線と一部の γ 線だけを測定していることになる。測定時に ^{137}Cs と $^{137\text{m}}\text{Ba}$ が放射平衡にあること、試料片の他面(測定面の裏)および切口(ふち)付近の ^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$ からの放射線の影響をほとんど受けないこと (1~2% 以下の影響) を実験的に確かめた。また G-M 計数管の経日変化の影響をなくするために ^{137}Cs 標準試料を使用して計数率に補正を加えた。なお ^{137}Cs 汚染量 $1000 \text{ cpm}/5.3 \text{ cm}^2$ は $2.7 \times 10^{-3} \mu\text{c}/\text{cm}^2$, $3.4 \times 10^{-11} \text{ g}/\text{cm}^2$, $1.5 \times 10^{11} \text{ atoms}/\text{cm}^2$ に相当した*。

ポリエチレン表面における ^{137}Cs の分布状態を知るためにはオートラジオグラフィを用いた。富士 X 線フィルム (工業用, Type 200, High Contrast, Non-screen Type) を使用し, コンタクト法により露出は 1~7 日とした。現像は D-19 により 3 分, 定着は富士フィックスにより 15 分行った。

実験結果および考察

(1) ^{137}Cs のポリエチレン表面上の分布: 汚染面のオートラジオグラフの 1 例を第 2 図に示した。 ^{137}Cs は点状に分布しているが, この現象は ^{137}Cs の溶液状態, ポリエチレンの表面状態がどのように変わってもかならず認められた。同じ ^{137}Cs

第 2 図 ^{137}Cs で汚染された表面のオートラジオグラフ

A ポリエチレン B ソーダ石灰ガラス

* ^{137}Cs $1 \mu\text{c}$ は $1.26 \times 10^{-8} \text{ g}$, 10^{-10} mol , $5.5 \times 10^{13} \text{ atoms}$ に相当する。

溶液に浸したソーダ石灰ガラス(並板ガラス)表面がほぼ一様に汚染されているのとは比べると興味深い。

(2) 汚染時間と ^{137}Cs 汚染量: 第 1 表に示した。約 2 時間以内に ^{137}Cs 汚染量は飽和値に達するようであるので, 以後の実験はすべて汚染時間を 2 時間と決めた。

第 1 表 汚染時間と ^{137}Cs 汚染量
($100 \mu\text{c}/\text{l}$, CF**, pH 6, 7°C)

汚染時間 (浸漬時間)	^{137}Cs 汚染量 (cpm/5.3 cm ²)
30 min.	366, 656, 525, 632, 267, 816 (平均) 544
1 hr	561, 535, 618, 413, 500, 434 (平均) 510
2 hr	787, 823, 744, 952, 648, 767 (平均) 787
17 hr	645, 684, 615, 736, 734, — (平均) 683

(3) ^{137}Cs (または Cs) 濃度と ^{137}Cs 汚染量: 溶液の ^{137}Cs (または Cs) 濃度の ^{137}Cs 汚染量への影響を第 2 表に示した。担体の添加によって, ^{137}Cs 汚染量の低下が認められた。全セシウム濃度とポリエチレン表面の全セシウム汚染量との関係は第 3 図のようになり, Freundlich の等温吸着式 $x = k'c^{\frac{1}{n}}$ (ここに x は吸着量, c は溶液濃度,

第 3 図 全セシウム濃度と全セシウム汚染量との関係

(* 全部のセシウムを ^{137}Cs とみなしたときの放射能)

** carrier-free の略。

第2表 ^{137}Cs (または Cs) 濃度と ^{137}Cs 汚染量 (pH 6, 7°C)

^{137}Cs 溶液			^{137}Cs 汚染量 (cpm/5.3 cm ²)
担体	^{137}Cs ($\mu\text{C}/\text{l}$)	全 Cs (M/l)	
なし	50	5×10^{-9}	309, 336, 261, 326 470, 490, 336, 241 (平均) 334 309, 304, 361, 268
なし	100	10^{-8}	763, 701, 1062, 574 414, 361, 784, 804 (平均) 682 706, 587, 807, 615
なし	200	2×10^{-8}	574, 393, 358, 833 680, 1341, 570, 476 (平均) 562 525, 332, 305, 360
あり	100	10^{-6}	46, 65, 54, 57 57, 25, 66, 37 (平均) 49 63, 45, 51, 26
あり	100	10^{-4}	39, 28, 47, 47 67, 108, 14, 16 (平均) 37 16, 17, 24, 20

k' , n は定数) をあてはめれば n はほぼ 1.5 となる。

(4) ^{137}Cs 溶液中共存イオンと ^{137}Cs 汚染量：
第3表に硝酸アンモニウムの共存が ^{137}Cs 汚染量に及ぼす影響を示した。硝酸アンモニウムの共存量の増加とともに ^{137}Cs 汚染量は減少するがこれはアンモニウムイオンがセシウムイオンと類似の吸着性を示すため， ^{137}Cs の吸着を妨げる効果を有しているのであろう。

第3表 ^{137}Cs 溶液*中共存硝酸アンモニウム濃度と ^{137}Cs 汚染量

NH_4NO_3 濃度 (M/l)	^{137}Cs 汚染量 (cpm/5.3 cm ²)
0	607, 1010, 565, 427, 800, 1062 612, 1312, 1017, 1391, 427, 346 (平均) 798
10^{-5}	423, 473, 396, 465, 360, 438 355, 371, 421, 483, 404, 375 (平均) 414
10^{-2}	11, 9, 22, 12, 11, 14 15, 6, 8, 8, 11, 8 (平均) 11

つぎに ^{137}Cs 溶液 (CF, 100 $\mu\text{C}/\text{l}$, pH 6) に硝酸を加え pH 2 とし，アンモニア水を加えて pH 10 とし，最後に硝酸を加えて pH 6 にふたたび

* ^{137}Cs 溶液：CF, 100 $\mu\text{C}/\text{l}$, pH 6, 11°C

戻し，途中の各段階における ^{137}Cs 汚染量を調べた。その結果を第4表に示した。

水素イオンもまた ^{137}Cs 汚染量を減少させることがわかった。

第4表 ^{137}Cs 溶液*中共存陽イオン濃度と ^{137}Cs 汚染量

^{137}Cs 溶液			^{137}Cs 汚染量 (cpm/5.3 cm ²)
No.	pH	全陽イオン濃度 (M/l)**	
1.	6	10^{-6}	902, 1300, 874, 981 920, 750, 1230, 1950 (平均) 1016 940, 689, 932, 724
2.	2	10^{-2}	93, 111, 46, 31 60, 20, 35, 23 (平均) 50 38, 64, 35, 44
3.	10	10^{-2}	8, 11, 6, 2 3, 3, 3, 8 (平均) 6 3, 8, 15, 0
4.	6	6×10^{-2}	0, 6, 1, 5 0, 0, 0, 9 (平均) 2 2, 0, 6, 0

(5) 温度と ^{137}Cs 汚染量： ^{137}Cs 溶液の温度を変えたときに， ^{137}Cs 汚染量がどのように変化するかを調べた結果を第5表に示した。温度が上昇すると ^{137}Cs 汚染量は減少する。

第5表 温度による ^{137}Cs 汚染量の変化

^{137}Cs 溶液*** 温度 (°C)	^{137}Cs 汚染量 (cpm/5.3 cm ²)
10	616, 821, 488, 504 418, 290, 445, 582 (平均) 554 353, 530, 545, 1051
45	103, 110, 104, 96 73, 116, 105, 233 (平均) 110 96, 82, 101, 97
65	127, 133, 86, 70 111, 117, 132, 193 (平均) 128 105, 185, 113, 164

* ^{137}Cs 溶液：CF, 100 $\mu\text{C}/\text{l}$, 室温。

** ^{137}Cs 自体および ^{137}Cs 原液に ^{137}Cs 重量の数倍程度存在する不純物(組成不明)は無視することができる。したがって水素イオンとアンモニウムイオンのみ考えればよい。

*** ^{137}Cs 溶液：CF, 100 $\mu\text{C}/\text{l}$, pH 6

(6) 汚染除去: ^{137}Cs 溶液 (CF, 100 $\mu\text{C}/\text{l}$, pH 6)

に室温で2時間浸して汚染したポリエチレン試料片を, 500 ml ポリエチレンビーカーに入れマグネチック・スターラーで搅拌した各種溶液中に浸し, 適当時間ごとに引き上げ, ^{137}Cs 汚染量を測定する操作をくりかえして得られた汚染除去曲線の例を第4図に示した。この汚染除去曲線(とくに 7°C の水)を調べると, ^{137}Cs 汚染量相対値(はじめの値を100とする)は, 次式で近似的に表わすことができることがわかる。

$$y = Fe^{-at} + (100 - F)e^{-bt}$$

ここに y は ^{137}Cs 汚染量相対値, t は汚染除去時間, F, a, b ($a > b$ とする) は定数である。第6表に各種汚染除去剤の効果をこの考え方にしたがって表わした。

つぎに搅拌汚染除去剤中に試料片を15秒浸し, 初期15秒汚染除去率を求め, さらに汚染除去剤を脱脂綿にしみこませて1分間こすったときの汚

第4図 汚染除去曲線

第6表 ポリエチレン表面の ^{137}Cs 汚染除去結果 (その I)

汚染除去剤	はじめの ^{137}Cs 汚染量 (cpm/5.3 cm ²)	F (%)	初期 15 秒汚染 除去率 (%)	a (min ⁻¹)	b ($\times 10^{-2}$ min ⁻¹)
水 (7°C)	464	68	29	2.1	1.1
	397	65 (平均)	29 (平均)	2.4	0.9
	858	64	25	1.9	1.1
	839	67	44	4.3	1.3
水 (70°C)	985	94 (平均)	94 (平均)	非常に大	0.0
	461	85	83	15	0.0
硝酸(1+4) (7°C)	595	89	87	15	0.0
	392	82 (平均)	61 (平均)	5.4	0.0
	1108	84	74	8.5	0.0
	1777	82	67	6.8	0.0
硝酸(1+4) (70°C)	1029	99	98	19	不明
	1337	99 (平均)	97 (平均)	15	"
	675	99	98	17	"
	488	97	95	16	"
硝酸セシウ ム溶液 (2×10^{-3} M/l) (7°C)	708	90	70	6.1	0.8
	1594	91 (平均)	68 (平均)	5.7	0.8
	1206	91	73	6.4	0.8
	1721	87	65	5.5	0.8

第7表 ポリエチレン表面の ^{137}Cs 汚染除去結果 (その II)

汚染除去剤	はじめの ^{137}Cs 汚染量 (cpm/ 5.3 cm ²)	初期15秒汚 染除去率 (%)	15秒浸した のち1分間 こすったと きの汚染除 去率 (%)
水 (10°C)	717	33	81
	483	18	61
水 (75°C)	386	63	63
	707	67	71
水酸化ナトリウ ム溶液 (5%) (80°C)	632	91	96
	1250	95	96
硝酸アンモニウ ム溶液 (0.1 M/l) (75°C)	651	88	95
	631	79	85
モノゲン溶液 (2%) (75°C)	566	92	94
	791	84	88
酒石酸溶液 (0.01 M/l) (75°C)	867	83	94
	460	90	94

染除去効果を調べた。結果を第7表に示した。

実験を行なったうちでは温希硝酸が汚染除去剤としてもっともすぐれていた。

(7) ポリエチレンの種類, 表面処理と ^{137}Cs 汚染量: 低圧法ポリエチレン (前述) と高圧法ポリエチレン (住友化学製スミカセン G-20 を住友ベークライトで 2 mm 厚白色板に加工したもの) に各種の表面処理をほどこしたものを ^{137}Cs 溶液に浸して ^{137}Cs 汚染量を比較した。この場合にはクロム酸洗浄液などで処理したものが発水性を失うので, 汚染操作後, 攪拌水中に 10 秒浸して引き上げ, 表面の水をろ紙で吸い取ったものの ^{137}Cs 汚染量を測定した。低圧法ポリエチレン, 高圧法ポリエチレンの間には ^{137}Cs 汚染量に差は認められない。また板に加工したときの条件の差で, 一般に片面は光沢がありやわらかく, 他面は光沢が少なく硬かったが, この差も ^{137}Cs 汚染量には影響しなかった。常温の塩酸 (1+1), 硝酸 (1+1), 水酸化ナトリウム溶液 (10%), クロム酸洗浄液のいずれかに 30 分浸したのち温水洗浄を行なった試料片の ^{137}Cs 汚染量は普通の洗浄法 (モノゲン,

温水洗浄) のそれとの差がほとんどなかったが, 水をふきつけて洗浄しただけの試料片の ^{137}Cs 汚染量はこれらより若干高い値を示した。

(8) ポリエチレン表面のきずと ^{137}Cs 汚染量: ポリエチレンは硬度が小さいためきずがつきやすいので, このきずが ^{137}Cs 汚染量に及ぼす影響を調べた。紙やすりおよびナイフでそれぞれ異なった深さのきずをつけた試料片の ^{137}Cs 汚染量は, 普通の試料片のそれよりとくに大きな値は示さなかった。ただし紙やすりできずをつけた試料片ではきずに沿った ^{137}Cs 汚染がオートラジオグラフによって観察された。オートラジオグラフの一例を第5図に示した。

第5図 ^{137}Cs で汚染されたポリエチレン表面のオートラジオグラフ (きずに沿った汚染が認められる)

(9) ポリエチレン表面電荷と ^{137}Cs 汚染量: ポリエチレン表面を毛皮およびゴムで摩擦して, それぞれ正および負に帯電させた試料片を ^{137}Cs 溶液に浸し ^{137}Cs 汚染量を測定したが普通の試料片との差は認められなかった。

(10) 再汚染実験: 一たん ^{137}Cs で汚染した試料片を攪拌水中に浸して汚染除去をしたのち, ふたたび ^{137}Cs 溶液中に浸して汚染したときのオートラジオグラフの変化を第6図に示した。 ^{137}Cs 吸

A (はじめの汚染 692) B (汚染除去後 339) C (再汚染 1230)

第6図 再汚染実験のオートラジオグラフ

() 内は ^{137}Cs 汚染量で単位は cpm/5.3 cm²

着点の消長には何んらの規則性も認められない。

(11) 考察: オートラジオグラフで観察されたポリエチレン表面の点状汚染は、同じ ^{137}Cs 溶液に浸したガラス表面が均一な汚染状態を示すことからみて、あきらかに溶液中の ^{137}Cs の存在状態(たとえばラジオコロイドなどの形成)によるものではなく、ポリエチレン表面自体に起因するものであることがわかる。ただしここで、 ^{137}Cs 溶液から引き上げたときポリエチレン表面に薄い液膜が残り、これが凝結して多数の点状汚染を形成するという懸念が若干存在する。そこで念のため液から引き上げたのち、ふちの液滴だけを口紙で吸い取ったポリエチレン試料片をシリカゲル入りデシケーター中に約 48 時間放置したときの減量を測定し、付着液量を求めてみた。この測定値は 0.3 mg で、これを ^{137}Cs 汚染量に換算するとわずかに 1 cpm/5.3 cm² 程度に相当するものであって、上記のおそれがまったく存在しないことがわかった。

ポリエチレンの化学構造および以上述べた諸実験結果から、ポリエチレン表面の ^{137}Cs による汚染は ^{137}Cs イオンのポリエチレン表面への物理的吸着であろうことが一応推定できる。この場合の吸着点としては、(イ) ポリエチレン表面の小孔、細隙 (ロ) ポリエチレン中の微量混在物(たとえば酸化アルミニウム、酸化チタンなど) (ハ) ポリエチレン表面に外部から付着した異物(ごみな

ど) が考えられるが、そのいずれであるかについては以上の実験結果だけでは断定しがたい。これについては目下さらに研究を続けている。

いずれにせよ汚染除去剤はその滲透性、イオン交換、 ^{137}Cs との反応、除去剤中の ^{137}Cs の拡散係数などの観点から考慮するべきで、したがって水よりは界面活性剤、酸、アルカリ、各種塩類溶液が有効であり、また温度が高いことが有利であるのは当然であろう。

結 論

ポリエチレンを ^{137}Cs 溶液に浸漬したときの表面の放射能汚染およびその除去について研究した。浸漬時間、 ^{137}Cs 濃度、共存物質、温度、ポリエチレン表面状態などが汚染量に及ぼす影響を調べ、また種々の方法で汚染除去をしたときの汚染量の減少状態を測定した。オートラジオグラフィによれば、汚染したポリエチレン表面にはつねに ^{137}Cs が点状になって分布することが認められた。 ^{137}Cs によるポリエチレンの汚染は物理的吸着現象と考えられる。

本研究を行なうにあたり、平野教授のご懇篤なご指導を賜わった。また本研究は文部省科学研究費(総合研究)によるもので、立大奥野教授をはじめ総合研究班の諸氏の有益なご助言を受けた。記して謝意を表する。

Radioactive Contamination of Polyethylene Surfaces by Cs-137 in Solution and Their Decontamination

By

Atsushi MIZUIKE and Shigetoshi SETA

(Faculty of Engineering, University of Tokyo)

(Received April 24, 1961)

The radioactive contamination of polyethylene surfaces by ^{137}Cs in solution and

their subsequent decontamination have been investigated under various conditions. The experimental procedure consists of immersing small polyethylene sheet samples in a solution containing ^{137}Cs ion (or in a non-radioactive solution in case of decontamination), removing the samples, determining the radioactivity on each by means of a Geiger-Müller counter, and taking an autoradiograph of the surface. The time and temperature of immersion, concentration of cesium and other ions in solution, and pretreatment of the sample were varied to study the effects of these factors. The radioactivity of the sample reaches its saturation within 2 hours of immersion. Addition of non-radioactive salts, such as CsNO_3 and NH_4NO_3 , to a carrier-free $^{137}\text{CsNO}_3$ solution, and increase in temperature

decrease the radioactive contamination, whereas pretreatments of polyethylene surfaces have little effect upon the contamination. Autoradiographs of the contaminated surfaces always showed a pronounced nonuniformity of distribution of the activity, i. e. numerous localized spots of ^{137}Cs , on the surface. When the contaminated samples were immersed in water, it was found that the resulting decontamination curves consist of the fast and slow desorption steps. Hot nitric acid (1:4) was found to be most effective for decontamination among the reagents tested. In conclusion, physical adsorption of cesium ions on polyethylene surfaces seems to be the predominant phenomenon under normal laboratory conditions.