ラドンとトロンの崩壊曲線の解析とバネープロットについて†

堀内公子, 村上悠紀雄

東京都立大学理学部化学教室

158 東京都世田谷区深沢2-1-1

1979年2月22日受理

Key Words: decay curve, Bunney plot, radon, thoron

1. はじめに

二つの放射性核種が混在しているときそれぞれの初期放射能 ($t=0$) は崩壊曲線の差引き法 (目視法) による解析で求められる。これらの半減期に大きな差があり測定点の多いほど、また放射能の差異が大きいくほど、長時間測定するほど正確に解析できる。これに対して半減期や放射能に大きな差がないときあるいはあまり長時間の測定をおこなわないで、両者の初期放射能を知るには、Bunney plot¹⁾ を使うと便利である。

^{222}Rn (以下Rn) がトルエンによく抽出されることに基づき、ラドンの定量が液体シンチレーションカウンタ (以下 LSC) でできる^{2), 3)}。このことを利用し鉍泉中のラドンを定量してきた⁴⁾。抽出のさい、もし Th 系列があると、ラドンの同位体 ^{220}Rn (54.5 秒, 以下 Tn) が同時に抽出される。

液体シンチレータ (以下 LS) 中の Tn は短時間のうちに ThB となり、さらに約 220 分ほどでそれ以降の核種と放射平衡になるので Rn-Th の混合比を Rn-ThB 混合比におきかえて定量することができる^{5), 6)}。この定量法に Bunney plot 法を適用し目視法と比較した。また最小二乗法を適用した結果との比較について報告する。

2. 崩壊曲線の解析

抽出された Rn, Tn はそれぞれ崩壊生成核種と 190 分⁷⁾, 220 分⁸⁾以降放射平衡になり、LS 中の放射能は Rn (3.825 日) と ThB (10.64 時間) の半減期で崩壊

するので解析は容易になる。ThB の半減期の 10 倍の時間で ThB は 0.1% 以下になるが、Rn は約 45% に減衰しているにすぎない。したがってトルエン抽出後 100 時間以降に少なくとも 3~5 点、それ以前に 3~5 点の測定点 (後述) があると、崩壊曲線を作るのに、また解析するのにつごうがよい。放射能をキュリー単位で表すとき、Tn が Rn より 2 桁以上大きいと初期の減衰が明確にみられ、比較的正確に解析できる。2 桁以下の差の場合、または Tn が少なく Rn が多い場合は初期減衰が少なく、崩壊曲線の目視法による正確な解析はむずかしい (Fig. 1)。なお ThB の影響なしに Rn のみを測定する場合には 100 時間以降の測定点をとるだけで十分に Rn の初期放射能を求め得る。目視法

Fig. 1 Analysis of a decay curve by visual method.

† On the Analysis of Decay Curve and Its Bunney Plot of Rn and Tn Mixture. Kimiko HORIUCHI and Yukio MURAKAMI: Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Fukasawa 2-1, Setagaya-ku, Tokyo 158

による崩壊曲線の解析から Rn, ThB の初期放射能を求め、鉱泉中の Rn, Tn の放射能を計算した^{5), 6), 8)}。解析が困難なとき、あるいは長時間の測定をせずに Rn, Tn の量を知りたい場合にはつぎの Bunney plot¹⁾ がよいことがわかった。

3. Bunney plot

Rn, ThB の崩壊定数を λ_1, λ_3 , その初期放射能を A_1^0, A_3^0 とするとき、時刻 t_i における測定値 A_i はつぎのごとくあらわされる。

$$A_i = A_1^0 e^{-\lambda_1 t_i} + A_3^0 e^{-\lambda_3 t_i} \quad (1)$$

$\lambda_3 > \lambda_1$ のとき、(2)式に変換する。

$$A_i e^{\lambda_3 t_i} = A_1^0 e^{(\lambda_3 - \lambda_1) t_i} + A_3^0 \quad (2)$$

したがって測定時刻 t_i ごとに、 $e^{(\lambda_3 - \lambda_1) t_i}$ と測定値 A_i より $A_i e^{\lambda_3 t_i}$ を計算すると、(2)式の示すごとく両者の関係は直線で示される。目視法による崩壊曲線の解析の比較的むずかしかった例(Fig. 1)に本法を適用した。すなわち、初期放射能 A_1^0, A_3^0 が y 軸の切片および方向係数より容易に求められる(Fig. 2)。また $t=0$ で x 軸が 1 のときの読みが A_i^0 であり、 $A_i^0 - A_1^0$ で A_3^0 を求めることもできる。(2)式によると 80 時間以上の点はほとんど x 軸の 0 付近に集中し、直線を引くにはあまり有効でない。いいかえれば、80 時間までに 3～5 点あれば A_1^0, A_3^0 が容易に求められることがわかった。

目視法で得られた抽出後 4 時間における Rn, ThB のそれぞれの計数率は 1,080, 9.5 cpm (Fig. 1) であり Rn, Tn の放射能はそれぞれ 1.00×10^{-10} , 0.13×10^{-8} Ci であった。この場合に Bunney plot を適用すると、Rn と Tn は $0.99_7 \times 10^{-10}$, 0.17×10^{-8} Ci となり、Rn は一致した値であるが、計数率の小さい ThB (すなわ

Fig. 2 An example of Bunney plot.

ち Tn) の場合は差が 30% 近くできわめて大きい。これは目視法による誤差は短寿命の核種のほうにしわよせされる傾向があることとそれ自体の計数率が小さく、またキュリー単位 2 桁以下の差であり、目視法による解析のむずかしさに起因していると考えられる。このような場合に Bunney plot がきわめて有効である。

つぎに Bunney plot で比較的直線にのりにくかった例について 5 人の実験者に目視法で A_1^0, A_3^0 を求めてもらった結果を Table 1 に示した。それぞれの平均値は Rn については変動係数は最低 0.07, 最高 2.73% で、5 人の求めた値は試料 No. III をのぞいては満足できる値である。これに対して ThB の場合 (したがって Tn) は変動係数は 1.36% から 8.05% に及び、試料 No. III, IV ではとくに大きく相対誤差で 8% になっている。

Fig. 1, 2 は試料 No. IV の場合で、図中の直線は Table 1 の実験者 No. 1 による結果を示している。この例の

Table 1 Comparison of Rn and ThB activities obtained by five persons through the Bunney plot

Sample No.	Rn activities determined by 5 persons (cpm)					Mean value (cpm)
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	
I	141	142	136	141	142	141.6 ± 2.2
II	203	205	203	203	204	203.6 ± 0.8
III	388	373	366	358	366	369.8 ± 10.1
IV	1,074	1,072	1,072	1,073	1,074	1.073 ± 0.7
Sample No.	ThB activities obtained by 5 persons (cpm)					Mean value
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	
I	52	49	47	51	49	49.8 ± 1.7
II	75	74	74	74	72	73.8 ± 1.0
III	164	193	166	174	152	169.0 ± 13.6
IV	13	11	12	12	11	11.8 ± 0.8

Table 2 Comparison of results for Rn and Tn activities obtained through three different methods

Sample No.	Methods of analysis	Rn ($\times 10^{-10}$ Ci)	Tn ($\times 10^{-8}$ Ci)	r^2
I	Visual analysis of decay curve	$0.13 \pm 0.00_3$	0.66 ± 0.05	0.98
	Direct reading of Bunney plot graph	$0.13 \pm 0.00_2$	0.68 ± 0.02	
	Least square method of Bunney plot	0.13	0.68	
II	Visual analysis of decay curve	$0.19_4 \pm 0.00_4$	$0.96 \pm 0.05_3$	0.99
	Direct reading of Bunney plot graph	$0.18_3 \pm 0.00_3$	$1.09 \pm 0.01_4$	
	Least square method of Bunney plot	0.19 ₁	1.01	
III	Visual analysis of decay curve	$0.34 \pm 0.00_3$	2.64 ± 0.03	0.96
	Direct reading of Bunney plot graph	0.34 ± 0.01	2.40 ± 0.23	
	Least square method of Bunney plot	0.34	2.35	
IV	Visual analysis of decay curve	$1.00 \pm 0.04_4$	0.13 ± 0.04	0.87
	Direct reading of Bunney plot graph	$0.99_7 \pm 0.00_1$	0.18 ± 0.01	
	Least square method of Bunney plot	0.99 ₇	0.17	

ように測定値がバラついていることは前述のごとく Rn, Tn の放射能強度の差が少ないためにおこったと考えられる。そこで 100 をこえる多数の試料を扱った経験から本法を用いる場合に、作図が厄介であり時間がかかるので、最小二乗法の適用を試みた。80 時間までの 5 点ぐらいの測定値に対して適用して得た結果を Table 2 に示した。決定係数 r^2 をみると、試料 IV 以外はきわめて信頼度は高い。前記の方法で得た Rn 値はこれとよく一致しており、Tn では目視法より Bunney plot で得た値のほうがよく合っている。

ここで $(\lambda_1 - \lambda_2)t$ とした 1), 2) 式に対して、1) 式の両辺に $e^{\lambda_2 t}$ をかけてプロットする方式も考えるが、この場合には目盛の変化が大きすぎて点をとりにくい場合が多かった。両者を適用した経験からいうと、横軸はたがいに逆数の関係であるが、目盛のしやすいこと、しかも短寿命のほうを重視している点等で、ここにのべた 1), 2) の方式が実用上は便利である。

以上の結果より、LS で抽出した Rn, Tn は Rn と ThB としてそれぞれ放射平衡をつくっているため、崩壊曲線の目視法による解析はキューリー単位で 2 桁以上 Tn が多いときは比較的容易におこないうるが、それ以外は Bunney plot によるほうがよい結果が期待できる。試料数がきわめて多い場合は一つずつプロットするより最小二乗法によるとよく、しかも 80 時間までの測定点が 5 つくらいあればよいことがわかった。

なお Rn と Tn の一定混合比の試料としてはウラノトオライトを LS に浸漬して作った。

文 献

- 1) E.C. Freiling, L.R. Bunney: *Nucleonics*, **14**, (9) 112 (1956)
- 2) 野口正安, 村上悠紀雄: 第17回日本化学会年会講演番号, 2E07 (1964); 久保興子, 留目祐光, 野口正安, 村上悠紀雄: 第17回日本温泉科学会大会講演番号 33 (1964); 堀内公子, 本間義夫, 八木優子, 村上悠紀雄: 第26回同上大会 (1973) 講演番号20; 堀内公子, 本間義夫, 村上悠紀雄: 第27回同上大会 (1974) 講演番号 1; 堀内公子, 本間義夫, 村上悠紀雄: 第36回分析化学討論会, 22B11 (1975)
- 3) 野口正安: *Radioisotopes*, **13**, 362 (1964)
- 4) 堀内公子, 村上悠紀雄: *温泉科学*, **27**, 23 (1976)
- 5) K. Horiuchi, Y. Murakami: *Chem. Letters*, 449-52 (1979)
- 6) Y. Murakami, K. Horiuchi: *J. Radioanal. Chem. in printing* (1979)
- 7) Y. Homma, Y. Murakami: *ibid.*, **36**, 173 (1977); 本間義夫, 村上悠紀雄: *分析機器*, **15**, 227 (1977)
- 8) 堀内公子, 村上悠紀雄: *分析化学*, 印刷中(1979)